

1911.

No. 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 36. Heft 1.

DER GANZEN REIHE 341. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 3. Oktober 1911.)

Inhalt.

	Seite
1. Rudolf Ortway. Über die Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck	1
2. George Jaffé. Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom	25
3. F. Koref. Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Kupferkalorimeter	49
4. R. Hartmann-Kempf. Neuere Untersuchungen über den Resonanzverlauf abgestimmter Klangkörper	74
5. Paul Ehrenfest. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?	91
6. W. v. Uljanin. Die Zehndersche Röhre als Indikator für elektrische Schwingungen	119
7. Heinrich Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine	125
8. Fritz Lunkenheimer. Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum	134
9. A. Heurung. Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte bei Chlor und Jod. (Hierzu Taf. I u. II.)	153
10. Hermann Wolff. Über Volumeffekte bei Lösungsvorgängen	177
11. G. Szivessy. Über den Voltaeffekt bei Kristallen	183
12. A. Pflüger. Ist der elektrische Lichtbogen ein „Geschoßhagel“ oder ein „Pumpenstrahl“?	187
13. F. Paschen. Kritisches zur genauen Wellenlängenmessung ultraroter Spektrallinien	191
14. Gotthelf Leimbach. Variiert p mit λ ? Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. J. Stark über: „Das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung“	198
15. H. Baerwald. Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. Stark zu meiner Mitteilung über die Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen	203
16. Gustav Mie. Antwort auf die Bemerkung des Hrn. G. Seibt zu der Arbeit des Hrn. K. Settnik: „Die Entstehung von sehr wenig gedämpften Wellen usw.“	207

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

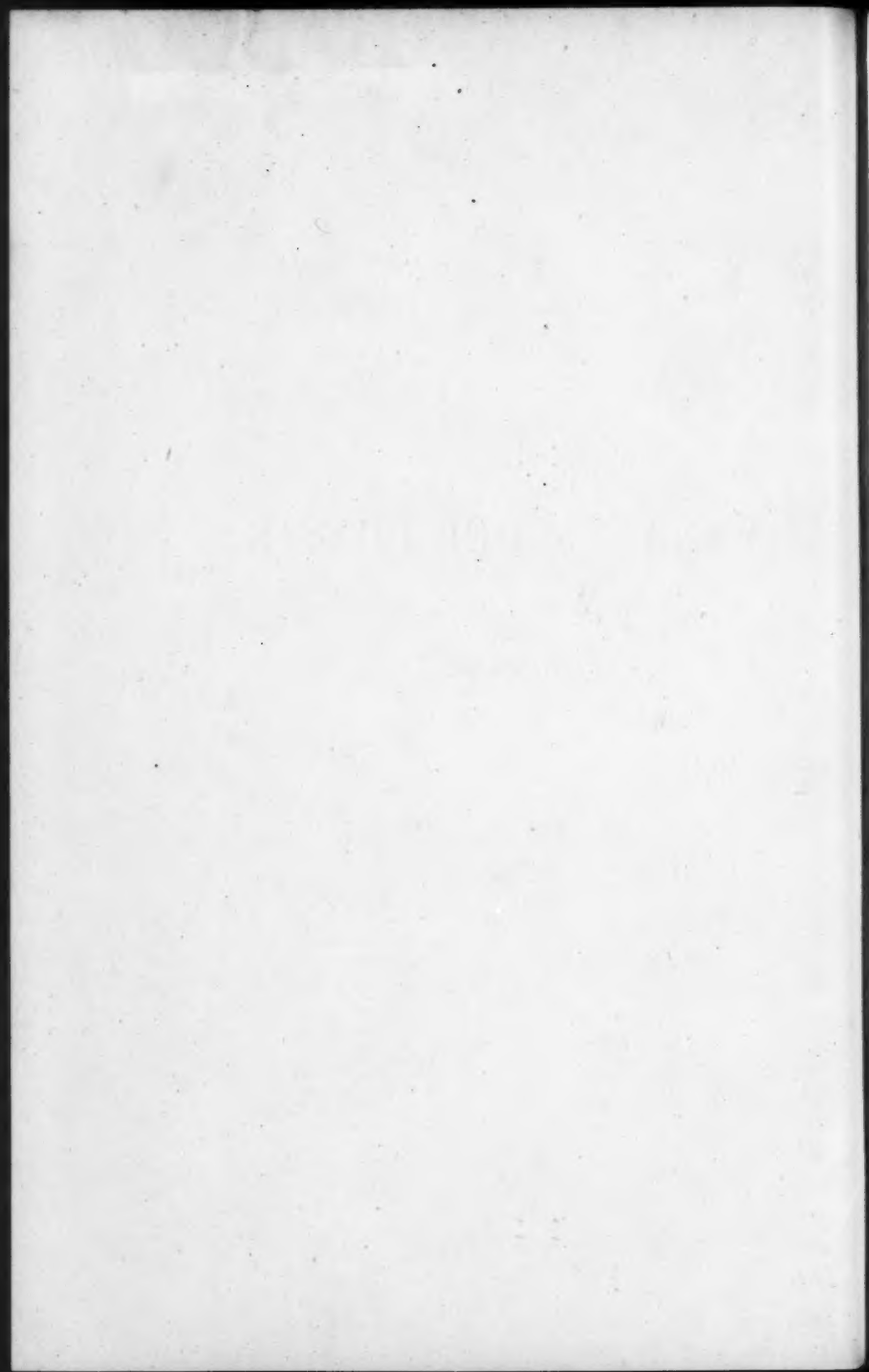


ANNALEN
PHYSIK.
ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 36.

W. VON E. VON E.



ANNALEN DER PHYSIK.

35122

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 36.

DER GANZEN REIHE 341. BAND.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

PHYSIK

1875

VERLAG VON J. NEUBERGER, LEIPZIG

VERLAG VON

W. VEBER

LEIPZIG

VERLAG VON

W. VEBER, LEIPZIG

VERLAG VON J. NEUBERGER, LEIPZIG

VERLAG VON

W. VEBER, LEIPZIG

VERLAG VON

W. VEBER, LEIPZIG

VERLAG VON



LEIPZIG, 1875

VERLAG VON J. NEUBERGER, LEIPZIG

Inhalt.

Vierte Folge. Band 36.

Elftes Heft.

	Seite
1. Rudolf Ortway. Über die Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck	1
2. George Jaffé. Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom	25
3. F. Koref. Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Kupferkalorimeter	49
4. R. Hartmann-Kempf. Neuere Untersuchungen über den Resonanzverlauf abgestimmter Klangkörper	74
5. Paul Ehrenfest. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?	91
6. W. v. Uljanin. Die Zehndersche Röhre als Indikator für elektrische Schwingungen	119
7. Heinrich Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine	125
8. Fritz Lunkenheimer. Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum . . .	134
9. A. Heurung. Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte bei Chlor und Jod. (Hierzu Taf. I u. II.)	153
10. Hermann Wolff. Über Volumeffekte bei Lösungsvorgängen	177
11. G. Szivessy. Über den Voltaeffekt bei Kristallen	183
12. A. Pflüger. Ist der elektrische Lichtbogen ein „Geschoßhagel“ oder ein „Pumpenstrahl“?	187
13. F. Paschen. Kritisches zur genauen Wellenlängenmessung ultraroter Spektrallinien	191
14. Gotthelf Leimbach. Variiert p mit λ ? Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. J. Stark über: „Das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung.	198

	Seite
15. H. Baerwald. Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. Stark zu meiner Mitteilung über die Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen . . .	203
16. Gustav Mie. Antwort auf die Bemerkung des Hrn. G. Seibt zu der Arbeit des Hrn. K. Settnik: „Die Entstehung von sehr wenig gedämpften Wellen usw.“	207

Ausgegeben am 3. Oktober 1911.

Zwölftes Heft.

1. A. Becker. Über die Elektrizitätsträger in Gasen	209
2. D. Roschansky. Über den Einfluß des Funkens auf die oszillatorische Kondensatorentladung. (Hierzu Taf. III u. IV, Figg. 5—8.)	281
3. F. Haber und G. Just. Über die Aussendung von Elektronenstrahlen bei chemischen Reaktionen	308
4. Julius Suchy. Wärmestrahlung und Wärmeleitung	341
5. E. Waetzmann und O. Lummer. Neue Interferenzkurven gleicher Neigung	383
6. W. Nernst. Der Energieinhalt fester Stoffe	395
7. E. Hupka. Einfluß der geerdeten Umgebung auf die Höhe des Funkenpotentials zwischen Kugeln	440

Ausgegeben am 13. Oktober 1911.

Dreizehntes Heft.

1. Hans Hess. Über die Plastizität des Eises.	449
2. G. Herglotz. Über die Mechanik des deformierbaren Körpers vom Standpunkte der Relativitätstheorie	493
3. A. Joffé. Zur Theorie der Strahlungserscheinungen.	534
4. Hermann Zahn. Über scheinbaren Halleffekt bei hochfrequenten Wechselströmen und ein hierauf beruhendes empfindliches Nullinstrument	553
5. Paul Cermak und Hans Schmidt. Die thermoelektrischen Kräfte beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustande	575
6. A. Goldmann und S. Kalandyk. Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken	589

	Seite
7. R. H. Weber. Die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydulsalze der Eisengruppe	624
8. Wilhelm Rühl. Über die Schallintensität des tönenden Lichtbogens	647

Ausgegeben am 9. November 1911.

Vierzehntes Heft.

1. J. Wallot. Über den Einfluß von Hüllen und Schirmen auf elektromagnetische Drahtwellen	681
2. H. G. Möller. Über die Widerstandszunahme unterteilter Leiter bei schnellen Schwingungen	738
3. Paul S. Epstein. Über relativistische Statik	779
4. Z. Klemensiewicz. Über die Entstehung positiver Ionen an erhitzten Metallen	796
5. Ernst Thomsen. Über die innere Reibung von Gasgemischen	815
6. L. Grebe. Die Strahlung der Quecksilberbogenlampe	834
7. M. La Rosa. Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes	841
8. Wolfgang Ostwald. Zur Theorie der kritischen Trübungen	848
9. J. Stark. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Leimbach zu meiner Untersuchung über das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung	855
10. J. Stark. Antwort auf die Bemerkung des Hrn. Baerwald betreffend die Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen	859
11. J. Stark. Bemerkung zu einer Abhandlung des Hrn. Lunkenhaimer über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum	861
12. W. Voigt. Zwei Antworten	866
13. Martin Knudsen. Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte. Erwiderung an Hrn. M. v. Smoluehowski	871

Ausgegeben am 7. Dezember 1911.

Fünfzehntes Heft.

1. W. Voigt. Zur Theorie der komplizierteren Zeemaneffekte	873
2. R. Raisch. Über das Anoden- und Kathodengefälle und das Minimumpotential in Chlor	907
3. O. Grotian. Der Eisenzylinder im homogenen Magnetfelde	929

	Seite
4. O. Sackur. Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme	958
5. Martin Knudsen u. Sophus Weber. Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln	981
6. A. Gehrts. Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen	995
7. G. Tammann. Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. I	1027
8. Chr. Ries. Der Spannungseffekt am Selen und Antimonit	1055
9. Hans Th. Wolff. Bemerkungen zu der Frage nach den Kräften, welche die Ladung eines Elektrons zusammenhalten	1066
10. P. Eversheim. Weitere Messungen über Wellenlängennormale im Eisenspektrum	1071
11. W. Steubing. Zweite Antwort an Hrn. Kayser	1077
Namenregister zum Jahrgang 1911	1081

Ausgegeben am 21. Dezember 1911.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I u. II. A. Heurung.

„ III u. IV. D. Roschansky, Figg. 5—8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 36.

1. *Über die Dielektrizitätskonstante
einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck;
von Rudolf Ortway.*

(Der kgl. ung. Akademie der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung
am 19. Juni 1911.)

Die erste Arbeit, die die Veränderung der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten mit dem Druck behandelt, ist die von Röntgen.¹⁾ Er konnte feststellen, daß die Dielektrizitätskonstante des Wassers und Alkohols sich bis zum Drucke von 500 Atm. weniger als um 1 Proz. ändert.

Nach Röntgen hat F. Ratz²⁾ den Druckkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante von Äther, Benzol, Anilin und Amylalkohol bestimmt im Druckintervall von 1—300 Atm. Bei Wasser konnte er keine Veränderung der Dielektrizitätskonstante nachweisen.

Ratz wandte die Nernstsche Methode in ihrer ursprünglichen Form an, die Kapazität seiner Kondensatoren konnte nicht groß genommen werden, was eine geringe Empfindlichkeit bedingte. Der ganzen Kapazität entsprach bei den verschiedenen Flüssigkeiten eine Verschiebung von 30—90 mm, der Änderung bis 300 Atm. bei Äther etwa 4 mm, bei den übrigen Flüssigkeiten nicht über 1 mm. Bei so kleinen Verschiebungen war an eine größere Genauigkeit nicht zu denken.

Erst als Philip³⁾ die Nernstsche Methode als Differentialmethode ausbildete, wurden kleine Änderungen der Dielektrizitätskonstante genau meßbar. Er wandte zwei Kondensatoren von großer und nahezu gleicher Kapazität an, die er zu einer der Glasplattenkondensatoren des Nernstschen Apparates parallel schaltete. Der eine der Kondensatoren war von kon-

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 52. p. 593—603. 1894.

2) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 94—112. 1896.

3) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 18—38. 1897.

stanter Kapazität, der andere enthielt die Flüssigkeit, bei der die Änderung der Dielektrizitätskonstante bestimmt werden sollte. Bei der großen Kapazität der angewandten Kondensatoren war die durch eine kleine Änderung der Dielektrizitätskonstante bewirkte Kapazitätsänderung beträchtlich. Durch die Glasplatten wurde nur diese Kapazitätsänderung kompensiert. Die Differentialmethode wurde von Baedeker¹⁾ zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Gase und Dämpfe, und von Tangl²⁾ zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante einiger Gase bei hohem Druck angewandt.

Es lag nahe, die so ausgebildete Methode auf die Untersuchung der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck anzuwenden. In der vorliegenden Arbeit wird über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Äther, Benzol, Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Paraffinöl, Petroleumäther und Rizinusöl bis zu Drucken von 500 kg-cm² berichtet.

Versuchsanordnung.

Angewandt wurde die als Differentialmethode ausgebildete Nernstsche Methode. Fig. 1 gibt Aufschluß über die Schaltung. J bedeutet das Induktorium, W_1 und W_2 die Zweigungswiderstände, G_1 und G_2 die Glasplatten des Nernst'schen Apparates, w_1 und w_2 die Nebenschlußwiderstände, MK den Kondensator mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, HK den Hilfskondensator von nahezu gleicher Kapazität wie MK . K_1 und K_2 Paraffinkommutatoren, T das Telephon.

Als Hilfskondensator wurde je nach der Kapazität von MK ein Präzisionsglimmerkondensator von Edelmann, zumeist aber ein Drehkondensator der bei der drahtlosen Telegraphie angewandten Form benützt.

Der Kondensator MK bestand aus 13 parallelen vernickelten Messingplatten, die durch dazwischen gelegte Glasplättchen (G) in konstanter Entfernung gehalten und durch zwei vernickelte Messingrahmen H zusammengepreßt wurden. Zu diesem Zweck waren in den Rahmen vier Schrauben ein-

1) K. Baedeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 36. p. 305—335. 1901.

2) K. Tangl, Ann. d. Phys. 23. p. 559—574. 1907; 26. p. 59—78. 1908.

gelassen, mit denen die Platten zusammengedrückt wurden. Die Glasplättchen befanden sich, um jede Spannung der Platten zu vermeiden, gerade an den Stellen, wo die Schrauben andrückten (vgl. Fig. 2).

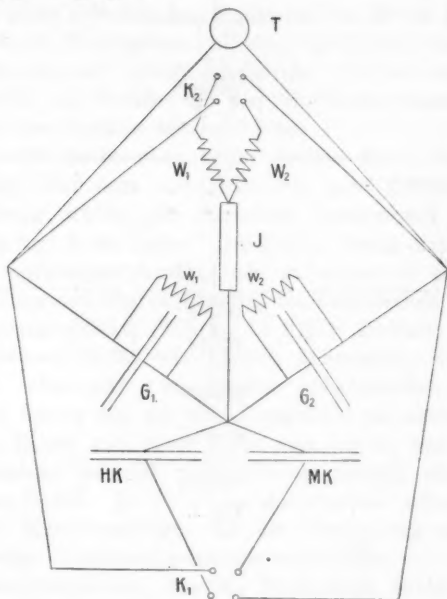


Fig. 1.

Die Höhe der Platten betrug 6 cm, die Breite 4,6 cm, die Entfernung voneinander 0,8 mm.

Die erste, dritte usw. Platten standen unten etwas vor und waren durch zwischengelegte Metallklötzchen untereinander leitend zu einer Belegung verbunden. Ebenso standen die zweite, vierte usw. oben hervor und bildeten untereinander verbunden die andere Belegung des Kondensators. Der Kondensator befand sich in einem nur oben offenen viereckigen Metallkasten (*J*), in den die oben erwähnten Rahmen fest eingepaßt waren. An den Kasten waren zwei Metallringe angelötet, die in den zylindrischen Hohlraum des Kompressionsgefäßes eingepaßt waren.

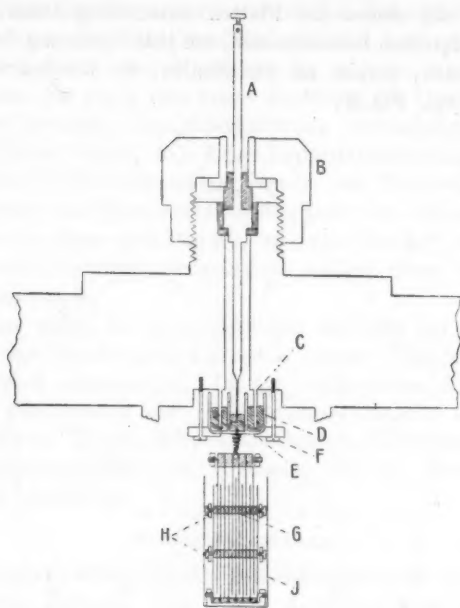


Fig. 2.

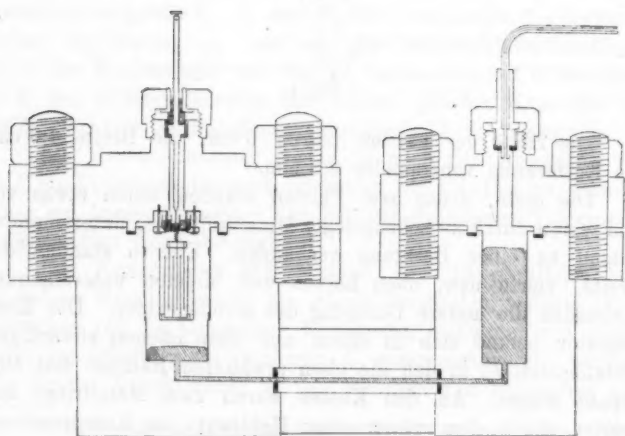


Fig. 3.

Das Kompressionsgefäß, in dem sich der Kondensator befand, bestand aus zwei unten durch ein Nickelstahlrohr verbundenen Gußstahlgefäßen. Das größere, bestimmt zur Aufnahme des Kondensators und der zu untersuchenden Flüssigkeit, hatte einen zylindrischen Hohlraum von 20 cm Höhe und oben von 6 cm Durchmesser. Unten, bis 3,5 cm vom Boden, war es aber nur auf 5,6 cm ausgedreht. Der so entstandene Ansatz diente als Stütze für den Kondensatorkasten. Die Wandstärke des Gefäßes betrug 5,5 cm.

Das Gefäß hatte oben einen breiten Rand von 29 cm Durchmesser, auf dem mit Hilfe von acht Schrauben der Deckel befestigt wurde, der denselben Durchmesser und eine Wandstärke von 5 cm hatte. Der Deckel besaß einen hervortretenden ringförmigen Ansatz, der auf einen in einer ringförmigen Rinne des oberen Gefäßrandes befindlichen bleiernen Abdichtungsring drückte (Bleiring in Fig. 3 schwarz).

Das kleinere Gefäß war ähnlich konstruiert, besaß dieselbe Höhe, aber nur 4 cm inneren Durchmesser, und die Wandstärke betrug nur 4,5 cm. Der Deckel von einem Durchmesser von 22 cm und einer Dicke von 4,5 cm war mit nur sechs Schrauben befestigt. Abdichtung geschah ebenso wie beim großen Gefäß. In der Mitte des Deckels mündete eine dickwandige Kupferkapillare, die die Verbindung mit einer Cailletetschen Kompressionspumpe vermittelte.

Das Nickelstahlrohr, das die Verbindung beider Gefäße vermittelte, war mit Ebonitringen abgedichtet (in der Figur schwarz). Das Gewicht beider Gefäße betrug 147 kg. Die Gefäße wurden von der Maschinenfabrik Gebauer in Berlin geliefert.

Wie erwähnt, befand sich im größeren Gefäße der Kondensator. Die eine Belegung, und zwar die, die aus den ersten, dritten usw. Platten bestand, war mit dem Kondensatorkasten und dem Gefäße leitend verbunden. Die andere Belegung war vom Gefäß isoliert und mit einer Zuleitung verbunden, die isoliert durch den Deckel des Gefäßes hindurchgeführt wurde.

Zu diesem Zweck war in den Deckel ein Kanal gebohrt, welcher oben eine zylindrische Erweiterung hatte. Die Zuleitung vermittelte der Stift *A* (Fig. 2), der in seiner Mitte eine zylindrische Scheibe trug, welche, allseitig mit Ebonit isoliert,

in der oben erwähnten zylindrischen Erweiterung des Kanals lag und mit Hilfe der Schraubenmutter *B* fest angedrückt war.

Da aber Ebonit von den meisten Flüssigkeiten angegriffen und bald zerstört wurde, mußte eine unmittelbare Berührung zwischen Flüssigkeit und Ebonit verhindert werden, was durch eine Quecksilberabsperrung auch gelang. Zu diesem Zweck wurde am unteren Ende des Kanals ein hervortretendes Stahlrohr *C* angebracht. Darunter befand sich die Glasschale *D*, in deren Mitte ein Glasrohr angeschmolzen war. In die Rinne zwischen Glasrohr und Schale, die bis zur Höhe von 1 cm mit Quecksilber gefüllt war, reichte das erwähnte Stahlrohr hinein, wodurch der Kanal und Stift von der Flüssigkeit abgesperrt wurden.

Der Stift reichte in das Innere des Glasrohres, wo ein Tropfen Quecksilber den Kontakt zwischen ihm und dem in das Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht vermittelte, der an einem Platinscheibchen an der unteren Schalenfläche endete. An dieses drückte eine am Kondensator befestigte Spiralfeder an.

Die Schale lag auf einer Scheibe *E*, die mit vier Schrauben *F* am Deckel befestigt wurde.

Der Kanal durch den Deckel war mit Maschinenöl gefüllt.

Die zu untersuchende Flüssigkeit war von der in der Pumpe benützten Kompressionsflüssigkeit (Glyzerin mit Wasser) durch Quecksilber abgesperrt, das den unteren Teil der Gefäße füllte.

Bei der Zusammenstellung wurde zuerst Quecksilber bis ca. 1 cm über dem Boden in die Gefäße eingefüllt, nachher der Kondensator eingesetzt und die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt. Dann wurde der Deckel, bei dem der Kanal schon mit Öl gefüllt war, aufgesetzt und festgeschraubt. Nachdem wurde das kleinere Gefäß fast bis zum Rande mit Quecksilber nachgefüllt und mit der Kompressionspumpe verbunden. Das Volum des kleineren Gefäßes war so berechnet, daß bei den größten angewandten Drucken kein Glyzerin in das größere Gefäß gelangen konnte. Ebenso reichte das Quecksilber nie bis zum Kondensatorkasten.

Die Versuche wurden derart angestellt, daß die eine Glasplatte des Nernstschen Apparates dreimal auf das Minimum

eingestellt wurde, hierauf die Kondensatoren MK und HK mit Hilfe des Kommutators K_1 vertauscht und wieder dreimal auf das Minimum eingestellt wurde. Um eine etwaige Ungleichheit der Widerstände W_1 und W_2 zu eliminieren wurde dasselbe Verfahren wiederholt, nachdem durch Umlegung des Kommutators K_2 W_1 und W_2 vertauscht wurden. Die Differenz der Mittelwerte der Einstellungen in den beiden Lagen des Kommutators K_1 , gebildet aus je sechs Ablesungen, sei $s_{p'}$, wo der Index p' den Druck bezeichnet. $s_{p'} - s_1 = s_p$ ist der in den Tabellen angegebene Wert, wo p den Überdruck über 1 Atm. bedeutet. Bei den in den Tabellen angegebenen Werten sind schon einige Korrekturen berücksichtigt, die im folgenden besprochen werden sollen.

In der so gemessenen Verschiebung ist nämlich auch der Anteil der Kapazitätsänderung der Zuleitung und Stopfbüchse enthalten. Um ihn zu bestimmen wurde das Kompressionsgefäß ohne Kondensator dem Drucke ausgesetzt und die entsprechende Verschiebung der Glasplatte bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Kapazitätsänderung der Zuleitung, solange die Stopfbüchse nicht auseinander genommen und neu zusammengesetzt wurde, sehr konstant war und unabhängig von der Flüssigkeit im Kompressionsgefäß. War es aber notwendig, die Stopfbüchse auseinander zu nehmen, so zeigte sich bei der Neuzusammenstellung eine andere Kapazitätsänderung. Es konnte nicht erreicht werden, daß das Quecksilber zu beiden Seiten des Stahlrohres C ebenso hoch stehe wie vorher, ebenso bedingten einige kleine Luftblasen im Öl eine größere Verschiebbarkeit der Quecksilberoberfläche und damit eine größere Kapazitätsänderung. Die Verschiebungen der Glasplatte betrugen 2—4 mm pro 500 kg cm² im Durchschnitt, zeigte es sich größer, so deutete es auf größere Luftblasen, wurde auseinander genommen und neu zusammengesetzt. So ergab z. B. der Mittelwert aus drei Messungen bei Benzol 3,85 mm, bei Xylol nach ca. 4 Wochen 3,35 mm Verschiebung, entsprechende Kapazitätsvergrößerung für 500 kg-cm² Druckzunahme. Bei den in den Tabellen angegebenen Werten wurde diese Korrektur schon berücksichtigt.

Bei der großen Kapazität der angewandten Kondensatoren war es notwendig, die Veränderung der Dielektrizitätskonstante

mit der Temperatur zu berücksichtigen. Es entsprach noch einer Temperaturänderung von einem Grade eine Verschiebung der Glasplatten bei Benzol um 1,26 mm, bei Äther sogar um 12,1 mm.

Die Temperatur der Versuchsflüssigkeit wurde nicht direkt bestimmt. Um die Temperatur möglichst konstant zu halten, wurde das Kompressionsgefäß in ein Wasserbad gestellt; das Wasser reichte bis zum Deckel. Die Temperatur des Zimmers zeigte während mehrerer Stunden Schwankungen bis zu 2° C., die Temperatur des Bades höchst selten um einen halben Grad. Es konnte bei der langsamen Veränderlichkeit der Temperatur angenommen werden, daß die Temperatur des Bades auch die Temperatur der Versuchsflüssigkeit anzeige.

Um den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen, wäre die Kenntnis der Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten unter den hier vorhandenen Drucken notwendig.

Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante wurde bisher nur bei Atmosphärendruck¹⁾ oder bei dem Druck des gesättigten Dampfes²⁾ bestimmt, wo neben der Temperatur auch der Druck sich änderte.

Mangels anderer Bestimmungen benutzte ich diese Werte der Druckkoeffizienten auch bei den vorkommenden hohen Drucken und korrigierte mit ihrer Hilfe die Verschiebungen.

Außer durch die Schwankungen der Temperatur der Umgebung wurde die Temperatur der Flüssigkeit durch die Kompression selbst verändert. Die so entstandene Temperaturänderung wurde auch nicht bestimmt. Einen Anhaltspunkt für die Größenordnung dieses Effektes liefert die Überlegung, daß die Temperaturerhöhung jedenfalls geringer ist, als wenn die Kompression adiabatisch erfolgt wäre. Für die bei adiabatischer Kompression entstehende Temperaturänderung dT gibt die aus den thermodynamischen Hauptsätzen folgende Formel:

$$dT = \frac{T}{c_p} \frac{\partial v}{\partial T} dp.$$

1) F. Ratz, l. c.

2) K. Tangl, Ann. d. Phys. 10. p. 748—767. 1903.

Hier bedeuten T die absolute Temperatur, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, v das Volum, p den Druck. Die Formel ergab Temperaturzunahme von $0,6$ — $1,0^\circ \text{C}$. pro 100 kg-cm Druckzunahme. Um den Einfluß der Kompressionswärme zu eliminieren, wurden die Messungen erst vorgenommen, als sowohl das Manometer einen konstanten Druck zeigte, wie auch die Dielektrizitätskonstante sich nicht mehr veränderte, was ich als Zeichen einer konstanten Temperatur betrachtete.

Um die Zeit, die zur Ausgleichung der durch die Kompression entstandenen Temperaturerhöhung zu bestimmen, wurde bei Äther, wo sowohl die Temperaturänderung, $1,0^\circ \text{C}$. pro 100 kg-cm^2 , als auch die der Temperaturänderung entsprechende Verschiebung am größten war, die Dielektrizitätskonstante nach 20, 40 und 60 Min. nach erfolgter Kompression bestimmt, und innerhalb der Versuchsfehler konstant gefunden.

Offenbar wirkten die vielen Messingplatten des Kondensators als ein Kühler, indem sie den Wärmeausgleich zwischen der Flüssigkeit und den großen Eisenmassen des Kompressionsgefäßes beschleunigten. Wenn die Platten des Kondensators nicht ganz homogen und spannungsfrei sind, so kann auch ein allseitiger Druck Verbiegungen¹⁾ veranlassen, durch die die Kapazität beeinflusst wird. Um diesen Einfluß zu bestimmen, wurden bei Benzol zwei Versuchsreihen bestehend aus 12 bzw. 10 Einzelmessungen bei Plattenabstand von $0,8$ bzw. $0,4 \text{ mm}$ ausgeführt. Bei der zweiten Reihe mußte der Einfluß der Verbiegungen ca. 2mal so groß sein.

Die Abweichungen beider Reihen liegen ganz in der Fehlergrenze der Versuche, wie das die folgende Tabelle zeigt, die die Dielektrizitätskonstanten auf gleiche Temperatur reduziert enthält.

P	$D_{0,8}$	$D_{0,4}$	$D_{0,8} - D_{0,4}$
0	2,285	2,285	0,000
100	2,299	2,297	+0,002
200	2,311	2,310	+0,001
300	2,323	2,322	+0,001
400	2,334	2,334	0,000
500	2,345	2,345	0,000

1) K. Tangl, Ann. d. Phys. 26. p. 59—78. 1908.

Durch die maximale Abweichung der Einzelablesungen vom Mittelwert wird eine Abweichung in der Dielektrizitätskonstante um 0,003 bedingt bei beiden Reihen. Die maximale Abweichung beider Reihen beträgt nur 0,002.

Die Dielektrizitätskonstante wurde nach der Formel

$$D_1 = \frac{s_1 - s_0}{s - s_0} (D - 1) + 1$$

berechnet, wo s_0 die Kapazität des Kondensators entsprechend der Verschiebung der Glasplatte bedeutet, wenn der Kondensator sich in Luft befindet, s bzw. s_1 , wenn er sich in einer Flüssigkeit mit der Dielektrizitätskonstante D bzw. D_1 befindet. Hierbei ist die Dielektrizitätskonstante der Luft gleich 1 gesetzt.

Um also die Dielektrizitätskonstante zu bestimmen, ist noch eine Eichflüssigkeit von bekannter Dielektrizitätskonstante nötig. Als Eichflüssigkeit wurde zumeist Benzol (tiophenfreies, puriss. kristallisierbar von Merck) benutzt, deren Dielektrizitätskonstante von Turner¹⁾ sorgfältig bestimmt wurde.

s_1 , s , s_0 waren so große Vielfache der ganzen Glasplattenverschiebung, ihr Wert betrug von 850—3400 mm, so daß sie nicht direkt bestimmt werden konnten.

Sie wurden mit Hilfe des Kondensators HK bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde als Hilfskondensator ein Drehkondensator benutzt. Es wurde bestimmt, um wieviel Skalenteile er verdreht werden mußte, wenn der Kondensator MK angeschaltet wurde. Um den Einfluß einer Ungleichheit der Widerstände W_1 und W_2 zu eliminieren, wurde die Verdrehung bei vertauschten Widerständen wieder bestimmt und der Mittelwert genommen. Der Kondensator HK war kalibriert, und der Wert eines Skalenteiles in Werten der Skalenteile der Glasplatten ausgedrückt.

Die Glasplatten des Nernstschen Apparates waren auch sorgfältig kalibriert.

Der Druck wurde durch ein Manometer der Firma Schaeffer & Budenberg, Buckau, Nr. 3490559 gemessen, der Drucke bis zu 1000 kg-cm² anzeigte. Ein Skalenteil ent-

1) B. B. Turner, Zeitschr. f. physik. Chem. 35. p. 385—430. 1900.

sprach 10 kg-cm² Druckunterschied und war genügend groß, um $\frac{1}{20}$, d. h. $\frac{1}{2}$ kg-cm² schätzen zu können.

Versuche.

I. Äthyläther.

Äther puriss., von Merck bezogen, wurde mit Phosphor-pentoxyd getrocknet, dann destilliert. Mit Quecksilber geschüttelt, zeigte das Quecksilber keine Spur von einer Trübung. Die Werte der Verschiebungen gibt folgende Tabelle, wo schon die Temperaturkorrektur und die Kapazitätsänderung der Zuleitung berücksichtigt sind. Der Druck bedeutet den Überdruck über den Atmosphärendruck, Mitteltemperatur 17,4° C.

Druck in kg-cm ²	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	60,13	116,19	167,29	214,26	258,85
II. „	0,00	60,66	117,71	167,22	214,84	260,02
III. „	0,00	60,13	116,30	165,65	215,10	258,80
IV. „	0,00	59,93	115,68	165,26	212,70	258,99
V. „	0,00	59,44	113,62	164,99	213,10	255,12
Mittel	0,00	60,06	115,90	166,08	214,00	258,34

Der größten Abweichung vom Mittelwert, 3,22 Skt., entspricht eine Abweichung vom Mittelwert der Dielektrizitätskonstante um 0,005. Jeder Wert in der Tabelle ist Mittelwert von drei Ablesungen, die nach 20, 40 und 60 Min. nach erfolgter Kompression vorgenommen wurden. Da sich die Dielektrizitätskonstante schon nach 20 Min. konstant zeigte, wurde bei den übrigen Stoffen nur einmal gemessen.

Als Eichflüssigkeit wurde der Äther selbst benutzt und als Ausgangswert der Wert von Turner, $D = 4,367$ bei 18,0° C., und der Temperaturkoeffizient von Tangl, 0,00430, zugrunde gelegt.

Die Dielektrizitätskonstante läßt sich durch eine quadratische Formel mit folgender Fehlerverteilung darstellen, wo D die gemessene, D' die berechnete Dielektrizitätskonstante, und P den Überdruck in kg-cm² bedeuten.

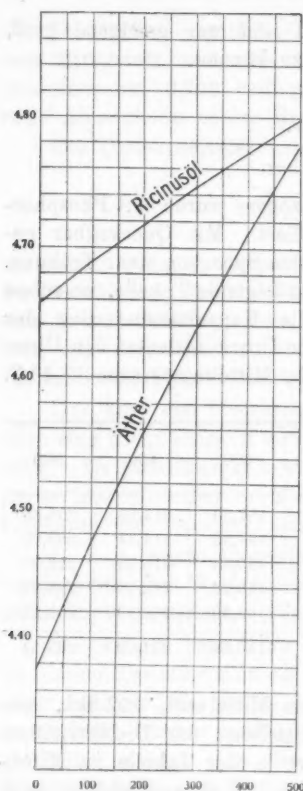


Fig. 4.

P	D	D'	$D - D'$
0	4,378	4,378	0,000
100	4,471	4,471	0,000
200	4,558	4,557	+0,001
300	4,636	4,637	-0,001
400	4,711	4,711	0,000
500	4,779	4,779	0,000

Um die Konstanz des Clausius-Mossottischen Ausdruckes $v(D-1/D+2)$ zu prüfen, berechnete ich mit Hilfe der

Kompressibilitätskoeffizienten von Amagat (Landolt-Börnstein) und dem Ausgangswerte¹⁾ 0,717 für die Dichte des Äthers bei 18° C. und 760 mm Druck die spezifischen Volumina v .

Wie ersichtlich, nimmt der Wert von $v(D-1/D+2)$ um 1,3 Proz. des ursprünglichen Wertes ab.

Der Clausius-Mossottische Ausdruck verändert sich

P	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	4,378	0,5296	1,3933	0,7379
100	4,471	0,5364	1,3704	0,7351
200	4,557	0,5424	1,3509	0,7327
300	4,637	0,5480	1,3343	0,7312
400	4,711	0,5530	1,3194	0,7296
500	4,779	0,5575	1,3063	0,7283

1) F. Kohlrausch, Handb. d. praktischen Physik. 11. Aufl.

im gleichen Sinne wie das spezifische Volum, indem beide mit zunehmendem Druck abnehmen. Im Gegensatz hierzu¹⁾ nimmt bei Steigerung der Temperatur das spezifische Volum zu, der Clausius-Mossottische Ausdruck ab. Nimmt das spezifische Volum zu, so nimmt der Clausius-Mossottische Ausdruck ab oder zu, je nachdem die Zunahme des Volums durch Druckabnahme oder Temperaturzunahme bewirkt wurde. Es können zu demselben Wert des spezifischen Volums verschiedene Werte des Clausius-Mossottischen Ausdrucks gehören, woraus erhellt, daß der Clausius-Mossottische Ausdruck nicht allein eine Funktion des spezifischen Volums ist, sondern noch explizite von einer der beiden Zustandsvariablen p , T abhängt.

Um meine Resultate mit denen von Ratz²⁾ zu vergleichen, berechnete ich meine Beobachtungen mit denselben Ausgangswerten für Dielektrizitätskonstante und spezifisches Volum, die Ratz benützte, aber für den Kompressibilitätskoeffizienten benützte ich nicht den von Ratz angewandten konstanten Wert, sondern die Werte von Amagat.

P	D	v	$\frac{D-1}{D+2} v$	D_{Ratz}	$\frac{D-1}{D+2} v_{\text{Ratz}}$
0	4,239	1,3995	0,7266	4,239	0,7266
100	4,328	1,3765	0,7239	4,333	0,7250
200	4,412	1,3570	0,7221	4,443	0,7244
300	4,487	1,3403	0,7205		
400	4,558	1,3253	0,7190		
500	4,624	1,3122	0,7179		

Zieht man die Kleinheit der Verschiebungen bei Ratz in Betracht, so ist die Übereinstimmung gut zu nennen. Freilich kommt bei Ratz nicht zum Ausdruck, daß die Dielektrizitätskonstante bei niedrigeren Drucken stärker abnimmt als bei höheren.

Nennen wir die Größe

$$\gamma = \frac{D_{500} - D_0}{500 D_0}$$

1) F. Ratz, l. c.; K. Tangl, Ann. d. Phys. 10. p. 748—767. 1903.

2) F. Ratz, l. c.

den mittleren Druckkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante, so erhalten wir:

$$\gamma \cdot 10^4 = 1,8318.$$

Ratz erhielt für das Intervall 0—150:

$$\gamma \cdot 10^4 = 2,32.$$

II. Benzol.

„Tiophenfreies Benzol puriss. auskristallisierbar“, von Merck bezogen, wurde vor Gebrauch mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann destilliert.

Es wurden zwei Messungsreihen durchgeführt, die eine bestand aus zwölf, die andere aus zehn Einzelmessungen, die schon bei der Besprechung des Einflusses der durch den Druck bewirkten Deformationen der Platten erwähnt wurden. Die Abweichungen beider Reihen lagen innerhalb der Fehlergrenze, d. h. 0,003.

Es hat aber die Reihe mit zwölf Bestimmungen manche Vorteile vor den anderen, ich war zum Teil auch mehr im Beobachten geübt, und wenn die maximale Abweichung auch nicht kleiner ist, sind die Abweichungen vom Mittel weniger zahlreich.

Darum glaube ich berechtigt zu sein, diese Reihe vor den anderen bevorzugt zu können.

Die Verschiebungen der Glasplatten gibt die folgende Tabelle. Mitteltemperatur 20,0° C.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	8,33	16,39	24,20	31,65	38,96
II. „	0,00	10,09	18,83	26,70	32,67	39,54
III. „	0,00	8,56	17,00	25,45	33,01	39,51
IV. „	0,00	7,95	17,43	24,24	31,85	39,25
V. „	0,00	8,53	17,72	24,91	33,07	38,32
VI. „	0,00	8,44	16,12	23,13	30,91	38,02
VII. „	0,00	8,38	15,80	23,43	30,49	37,41
VIII. „	0,00	9,22	15,52	25,37	31,98	39,49
IX. „	0,00	10,21	16,59	24,61	31,22	39,46
X. „	0,00	8,78	16,93	23,94	31,63	38,24
XI. „	0,00	9,20	15,83	23,95	30,37	38,73
XII. „	0,00	10,16	18,49	24,59	31,04	39,53
Mittel	0,00	8,99	16,89	24,54	31,65	39,36

Als Ausgangswert wurde der Wert von Turner benutzt, welcher mit Hilfe der Formel von Tangl (die auch auf den Turnerschen Wert bezogen ist)

$$D = 2,322 [1 - 0,000794 t - 0,0,259 t^2]$$

auf die Mitteltemperatur bezogen wurde.

Die Dielektrizitätskonstante wird durch folgende Formel

$$D_{20,0^\circ \text{C.}} = 2,285 [1 + 0,0,603 p - 0,0,164 p^2]$$

mit folgender Fehlerverteilung dargestellt:

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	2,285	2,285	0,000
100	2,299	2,298	+ 0,001
200	2,311	2,311	0,000
300	2,323	2,323	0,000
400	2,334	2,334	0,000
500	2,345	2,345	0,000

Um die Clausius-Mossottische Formel berechnen zu können, wurden die spezifischen Volumina mit Hilfe des Anfangswertes für die Dichte 0,881 bei 18° C. (Landolt-Börnstein) und dem Kompressibilitätskoeffizienten von Carnazzi¹⁾ berechnet.

<i>P</i>	<i>D</i>	$\frac{D-1}{D+2}$	<i>v</i>	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	2,285	0,2999	1,1379	0,3412
100	2,299	0,3022	1,1271	0,3406
200	2,311	0,3041	1,1167	0,3396
300	2,323	0,3060	1,1069	0,3387
400	2,334	0,3078	1,0978	0,3379
500	2,345	0,3095	1,0893	0,3372

Der Clausius-Mossottische Ausdruck nimmt auch um 1,17 Proz. des Anfangswertes ab. Aber wird das spezifische Volum durch Temperaturabnahme verkleinert, so nimmt der Clausius-Mossottische Ausdruck auch ab. Benzol verhält sich also anders als Äther.

1) Carnazzi, Nuovo Cimento V. 9. p. 171. 1905.

Der mittlere Druckkoeffizient ist:

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,525.$$

Ratz findet für das Intervall 0—300 Atm.

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,139.$$

Die große Abweichung ist durch die geringe Kapazität des Kondensators nach Ratz zu erklären, da die Verschiebung nur Bruchteile eines Millimeters betrug.

III. Xylol.

m-Xylol puriss. von Merck. Mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann destilliert.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	9,16	16,24	24,40	31,02	37,46
II. „	0,00	9,10	17,90	24,43	31,30	37,57
III. „	0,00	8,56	16,52	23,49	31,50	37,87
IV. „	0,00	9,16	17,76	24,66	31,48	37,70
V. „	0,00	10,50	18,77	26,54	32,90	40,43
VI. „	0,00	10,13	18,44	24,45	32,46	38,88
VII. „	0,00	8,77	16,52	22,39	28,94	36,34
VIII. „	0,00	8,57	17,76	25,17	33,07	40,96
IX. „	0,00	10,28	17,15	24,72	31,38	38,22
X. „	0,00	10,65	18,84	27,17	33,89	40,70
Mittel	0,00	9,48	17,59	24,74	31,79	38,61

Mitteltemperatur 18,76° C. Die Dielektrizitätskonstante auf Benzol bezogen

$$D_{18,76} = 2,380 [1 + 0,0630 p - 0,02244 p^2].$$

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	2,380	2,380	0,000
100	2,395	2,395	0,000
200	2,408	2,408	0,000
300	2,420	2,420	0,000
400	2,431	2,431	0,000
500	2,442	2,442	0,000

Durch die maximale Abweichung der Ablesungen vom Mittelwert 2,85 Skt. wird eine Abweichung von 0,005 in der Dielektrizitätskonstante bedingt.

Für den Kompressibilitätskoeffizienten fand ich in der Literatur nur bei niedrigen Drucken Werte. Zieht man in Betracht, daß bei Benzol und Äther der Kompressibilitätskoeffizient mit steigendem Druck stark abnimmt, so z. B. bei Äther beträgt der Kompressibilitätskoeffizient bei 0° und im Druckintervall 1—100 Atm. $140 \cdot 10^{-6}$, im Intervall 400 bis 500 nur $59 \cdot 10^{-6}$, so sieht man, daß die vorhandenen Beobachtungen nicht mit genügender Sicherheit das spezifische Volum bei hohen Drucken zu berechnen erlauben. Ich habe darum von einer Prüfung der Konstanz des Clausius-Mossottischen Ausdruckes abgesehen. Dieselben Gründe waren leider auch bei allen übrigen Flüssigkeiten maßgebend, so daß der Clausius-Mossottische Ausdruck nur bei Äther und Benzol berechnet wurde.

Der mittlere Druckkoeffizient ist

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,521.$$

IV. Toluol.

Toluol purum von Merck. Ebenso behandelt wie Benzol und Xylol.

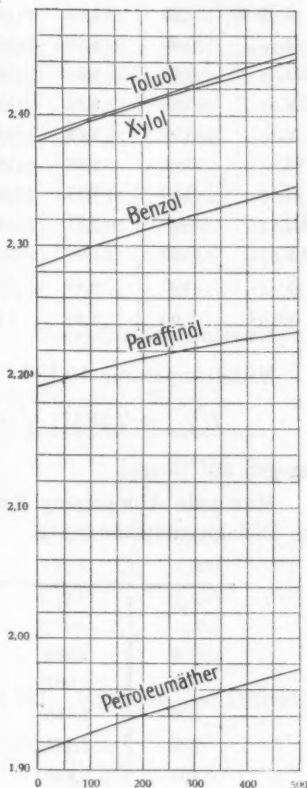


Fig. 5.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	11,02	19,44	28,22	34,89	42,71
II. „	0,00	8,90	16,38	25,29	32,54	40,32
III. „	0,00	8,69	18,31	26,69	34,18	41,29
IV. „	0,00	9,86	17,53	26,26	35,66	43,03
V. „	0,00	9,56	18,54	25,31	35,14	43,20
VI. „	0,00	8,29	16,68	25,11	31,63	40,46
VII. „	0,00	7,17	15,31	22,44	32,76	38,98
VIII. „	0,00	9,31	17,51	24,89	34,58	39,36
IX. „	0,00	11,06	20,23	27,46	36,98	43,27
X. „	0,00	8,40	15,75	24,20	29,93	37,10
Mittel	0,00	9,23	17,57	25,49	33,73	40,87

Mitteltemperatur 19,18° C.

$$D_{19,18} = 2,383 [1 + 0,04594 p - 0,00977 p^2],$$

bezogen auf Benzol.

Maximale Abweichung 3,8 Skt., dem entspricht 0,006 in der Dielektrizitätskonstante.

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	2,383	2,383	0,000
100	2,397	2,397	0,000
200	2,410	2,410	0,000
300	2,423	2,423	0,000
400	2,436	2,435	+ 0,001
500	2,447	2,448	- 0,001

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,537.$$

V. Schwefelkohlenstoff.

Puriss. von Merck bezogen. Mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann destilliert. Mit Quecksilber geschüttelt, zeigte das Quecksilber keine Spur von einer Trübung.

P	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	12,82	24,38	35,21	45,99	56,48
II. "	0,00	11,78	24,17	35,75	46,67	57,49
III. "	0,00	11,44	23,07	34,10	44,57	54,91
IV. "	0,00	12,60	24,36	36,22	47,29	58,81
V. "	0,00	11,04	22,49	32,57	42,90	52,85
VI. "	0,00	11,64	23,23	34,41	44,89	55,24
VII. "	0,00	11,39	23,18	34,65	45,75	56,66
VIII. "	0,00	11,62	22,71	33,78	44,41	54,64
IX. "	0,00	10,79	21,83	32,07	42,07	51,75
X. "	0,00	11,75	24,58	35,68	46,53	56,03
Mittel	0,00	11,69	23,40	34,44	45,11	55,49

Mitteltemperatur 18,91° C. Dielektrizitätskonstante auf Benzol bezogen:

$$D_{18,91} = 2,638 [1 + 0,0,726 - 0,0,133 p^2].$$

P	D	D'	D - D'
0	2,638	2,638	0,000
100	2,657	2,657	0,000
200	2,675	2,675	0,000
300	2,692	2,692	0,000
400	2,709	2,709	0,000
500	2,725	2,725	0,000

Maximale Abweichung 3,74 Skt., 0,006 in der Dielektrizitätskonstante

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,659.$$

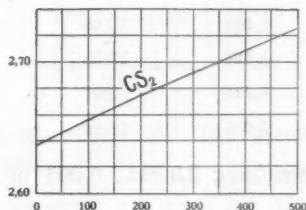


Fig. 6.

VI. Choroform.

Chloroform puriss. von Merck. Über Chlorcalcium destilliert. Mit Quecksilber geschüttelt zeigte letzteres keine Spur von einer Trübung.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	32,72	66,40	96,63	129,54	155,21
II. „	0,00	33,06	67,87	96,87	124,39	154,58
III. „	0,00	35,81	67,69	97,52	128,17	155,58
IV. „	0,00	33,10	67,43	96,62	125,07	155,54
V. „	0,00	33,15	66,84	96,29	125,60	153,25
VI. „	0,00	34,28	67,41	96,99	126,99	152,95
VII. „	0,00	35,73	68,44	99,30	127,76	157,70
VIII. „	0,00	33,87	69,97	99,69	129,17	159,60
IX. „	0,00	35,14	69,21	99,58	125,66	156,85
Mittel	0,00	34,10	67,92	97,72	126,93	155,70

Mitteltemperatur 17,79° C. Die Dielektrizitätskonstante bezogen auf Benzol:

$$D_{17,79} = 5,042 [1 + 0,0_{,108} p - 0,0_{,244} p^2].$$

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	5,042	5,042	0,000
100	5,095	5,095	0,000
200	5,148	5,146	+0,002
300	5,194	5,195	-0,001
400	5,240	5,241	-0,001
500	5,285	5,284	+0,001

Maximale Abweichung 3,9 Skt., 0,006 in der Dielektrizitätskonstante

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,964.$$

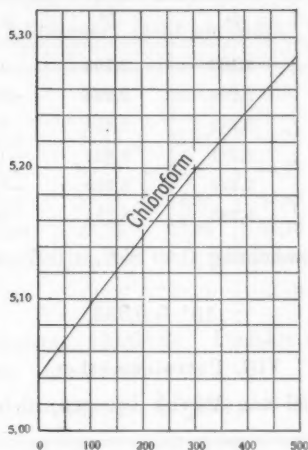


Fig. 7.

VII. Paraffinöl.

Paraffin liquidum von Merck bezogen. Da es sich um einen chemisch nicht genügend gut definierten Stoff handelt, wurden nur drei Messungsreihen vorgenommen. Es wurde auch nicht besonders gereinigt.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	6,30	11,48	15,72	20,69	25,01
II. „	0,00	6,11	11,91	15,61	21,49	24,50
III. „	0,00	6,79	12,08	16,40	20,85	25,18
Mittel	0,00	6,40	11,91	15,91	21,01	24,89

Mitteltemperatur 18,67° C. Die Dielektrizitätskonstante auf Benzol bezogen

$$D_{18,67} = 2,193 [1 + 0,0538 p - 0,00324 p^2].$$

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	2,193	2,193	0,000
100	2,206	2,204	+0,002
200	2,214	2,214	0,000
300	2,221	2,222	-0,001
400	2,228	2,229	-0,001
500	2,235	2,234	+0,001

Maximale Abweichung 0,49 Skt., 0,007 in der Dielektrizitätskonstante

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,383.$$

VIII. Petroleumäther.

Aether petrolei von Merck bezogen, nicht gereinigt.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	9,14	17,75	24,96	33,96	40,88
II. „	0,00	10,79	19,02	26,40	33,60	42,21
III. „	0,00	8,85	16,24	23,53	31,50	38,46
Mittel	0,00	9,59	17,67	24,96	32,75	40,49

Mitteltemperatur 17,07° C. Dielektrizitätskonstante auf Benzol bezogen

$$D_{17,07} = 1,912 [1 + 0,0,778 p - 0,0,227 p^2].$$

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	1,912	1,912	0,000
100	1,928	1,926	+0,002
200	1,940	1,940	0,000
300	1,952	1,952	0,000
400	1,964	1,965	-0,001
500	1,976	1,975	+0,001

Maximale Abweichung 2,03 Skt., 0,003 in der Dielektrizitätskonstante

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,669.$$

IX. Rizinusöl.

Von Merck bezogen, nicht gereinigt.

<i>P</i>	0	100	200	300	400	500
I. Reihe	0,00	20,68	38,89	57,76	73,56	91,69
II. „	0,00	20,70	36,50	58,06	75,42	91,45
III. „	0,00	16,74	34,95	51,96	68,59	85,53
IV. „	0,00	20,79	38,69	54,73	72,01	89,43
V. „	0,00	20,70	39,01	57,44	74,49	90,12
Mittel	0,00	19,92	37,61	55,99	72,81	89,64

Mitteltemperatur 19,05° C. Dielektrizitätskonstante auf Benzol bezogen:

$$D_{19,05} = 4,656 [1 + 0,0,674 p - 0,0,122 p^2].$$

<i>P</i>	<i>D</i>	<i>D'</i>	<i>D - D'</i>
0	4,656	4,656	0,000
100	4,688	4,687	+0,001
200	4,716	4,716 ₅	-0,00005
300	4,745	4,745	0,000
400	4,772	4,772 ₅	-0,0005
500	4,799	4,799	0,000

Maximale Abweichung 4,22 Skt., 0,007 in der Dielektrizitätskonstante

$$\gamma \cdot 10^4 = 0,614.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde die Dielektrizitätskonstante folgender Flüssigkeiten: Äther, Benzol, Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Paraffin liqu., Petroleumäther und Rizinusöl bestimmt.

2. Die Dielektrizitätskonstante nimmt mit dem Drucke zu, aber so, daß die Zunahme mit wachsendem Druck abnimmt, entsprechend dem, daß die Dielektrizitätskonstante sich durch eine quadratische Formel

$$D_p = D_1 (1 + \alpha p + \beta p^2)$$

darstellen läßt, wo α positiv und β negativ ist. Folgende Tabelle gibt die Werte von D , α , β und dem mittleren Druckkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante γ .

	t	D	$\alpha \cdot 10^4$	$-\beta \cdot 10^7$	$\gamma \cdot 10^4$
Äthyläther . . .	17,40	4,378	2,187	0,714	1,832
Benzol	20,00	2,285	0,603	0,164	0,525
Xylol	18,76	2,380	0,630	0,224	0,521
Toluol	19,18	2,383	0,594	0,098	0,537
Schwefelkohlenstoff	18,91	2,638	0,726	0,133	0,659
Chloroform . . .	17,79	5,042	1,083	0,244	0,964
Paraffin liqu. . .	18,67	2,193	0,538	0,324	0,383
Petroleumäther .	17,07	1,912	0,778	0,227	0,669
Rizinusöl	19,05	4,656	0,674	0,122	0,614

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten wird auch durch die Figg. 4, 5, 6, 7 dargestellt.

Es ist bemerkenswert, daß bei den chemisch nahestehenden Stoffen Benzol, Xylol und Toluol die Veränderung der Dielektrizitätskonstante auch ähnlich verläuft.

3. Die Konstanz des Clausius-Mossottischen Ausdruckes habe ich nur bei Äther und Benzol untersucht, bei beiden nimmt sie mit dem Druck ab, bei Äther um 1,3, bei Benzol um 1,17 Proz. des ursprünglichen Wertes.

Der Clausius-Mossottische Ausdruck ist nicht nur nicht konstant, sondern hängt außer dem spezifischen Volum noch von der Temperatur explizite ab.

Diese Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Kolozsvár ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor desselben, Hrn. Prof. K. Tangl, der die Arbeit angeregt und die Ausführung derselben weitgehend unterstützt hat, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 20. Juni 1911.)

2. Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom; von George Jaffé.

Die Erscheinung des Sättigungsstromes — d. h. der Unabhängigkeit der Stromstärke vom Potential für hinreichend hohe Werte des letzteren — ist zuerst von Thomson und Rutherford¹⁾ an Gasen, die durch Röntgenstrahlen leitend gemacht waren, beobachtet und auf Grund der Ionenhypothese gedeutet worden. Die Möglichkeit eines Sättigungsstromes ist aber keineswegs auf ionisierte Gase beschränkt, sondern liegt bei jedem ionisierten Medium vor, vorausgesetzt, daß Zahl und Bildungsgeschwindigkeit der Ionen hinreichend klein und ihre Beweglichkeit hinreichend groß ist, damit durch realisierbare Feldstärken alle Ionen aus dem Stromfelde entfernt werden können, bevor merkliche Wiedervereinigung („Molisierung“) eintritt. In der Tat hat E. v. Schweidler²⁾ schon 1901 die Analogie im Verhalten schlecht leitender Flüssigkeiten mit ionisierten Gasen betont und später³⁾ Sättigungsstrom zu realisieren versucht, ohne daß es ihm vollständig gelungen wäre.

Die ersten nahezu vollständig gesättigten Ströme in flüssigen Medien wurden vom Verfasser⁴⁾ bei derjenigen Form elektrischer Leitfähigkeit nachgewiesen, welche flüssige Dielektrika nach Curies Entdeckung unter der Einwirkung von Radiumstrahlen annehmen. Später (II, 350, 366) gelang es dann zu zeigen, daß in sorgfältig gereinigtem Hexan elektrische Ströme — mit und ohne Einwirkung von Radiumstrahlen —

1) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **42**. p. 392.

1896.

2) E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. **4**. p. 307 u. 488. 1901.

3) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **113**. Abt. IIa. p. 881. 1904.

4) G. Jaffé, Journ. de phys. (4) **5**. p. 262. 1906; Ann. d. Phys. **25**. p. 257. 1908; **28**. p. 326. 1909; **32**. p. 148. 1910. Auf die drei letzten Arbeiten wird im Text mit der Bezeichnung I, II, III und folgender Seitenzahl verwiesen.

ebenso vollständig gesättigt sind wie in Gasen. Das Ergebnis der Untersuchung ließ sich kurz in den Satz zusammenfassen: gereinigtes Hexan verhält sich bezüglich seiner elektrischen Leitfähigkeit wie ein dichtes Gas.

Der erste Fall eines nahezu vollständig gesättigten Stromes elektrolytischer Herkunft wurde von Schröder¹⁾ am Äthyläther nachgewiesen. Bei den Schröderschen Versuchen bleibt es aber unbestimmt, inwieweit der beobachtete Endwert dem Äthyläther selbst oder immer noch vorhandenen Verunreinigungen zugeschrieben werden muß. Jedenfalls wird man Bedenken tragen, den Schröderschen Wert für die Eigenleitfähigkeit des Äthyläthers anzusprechen, solange es nicht gelungen ist, bei verschiedenen Proben, oder doch mindestens bei beiden Stromrichtungen dem gleichen asymptotischen Grenzwert nahe zu kommen. Nach den Erfahrungen des Verfassers am Hexan können schwach dissoziierte Verunreinigungen selbst bei tagelangem Durchgang von Gleichstrom einen sehr konstanten Wert der Leitfähigkeit vortäuschen.

Unter allen Umständen schien es wünschenswert, Sättigungsstrom auch in solchen Fällen zu realisieren, in denen über die Natur der ionenbildenden Substanz kein Zweifel möglich wäre, und in denen — wenn möglich — der Sättigungsstrom als Funktion angegebbarer Konzentrationen studiert werden könnte. Als Lösungsmittel für solche Versuche schien von vornherein Hexan (bzw. Petroläther) die besten Aussichten auf Erfolg zu bieten; denn es ist durch die Arbeiten des Verfassers (II) gezeigt worden, daß die Eigenleitfähigkeit des Hexans äußerst gering ist und — mindestens zum überwiegenden Teil — auf Rechnung äußerer γ -Strahlung gesetzt werden muß. Komplikationen durch elektrolytische Eigendissoziation sind also bei diesem Lösungsmittel (NB. im Zustande hinreichender Reinheit!) nicht zu befürchten. In der Tat sind dem Verfasser wiederholt Petrolätherproben in die Hand gekommen, welche eine relativ große Leitfähigkeit und doch Annäherung an Sättigungsstrom zeigten; namentlich bot die zufällig gemachte Beobachtung, daß etwas aufgelöstes rotes

1) Joh. Schröder, Diss. Greifswald 1910; Ann. d. Phys. 29. p. 125. 1909.

Wachs diesen Typus der Leitfähigkeit hervorruft, einen Fingerzeig, in welcher Richtung weiter zu suchen sei.

Es gelang auch bald, mehrere Salze zu finden, deren Lösungen in Petroläther mehr oder minder vollständige Sättigung zeigten: stearinsäures Blei, Eisen, Quecksilber, palmitinsäures Magnesium, harzsäures Blei, ölsäures Blei u. a.

Von diesen Salzen war das Bleioleat am geeignetsten für quantitative Messungen; einerseits, weil seine Lösungen den besten Sättigungsstrom lieferten, andererseits, weil es sich in analysierbaren Mengen in Petroläther löst, während die übrigen Substanzen nur spurenweise aufgenommen werden. Alle im folgenden mitgeteilten Versuche sind darum mit Lösungen von ölsäurem Blei ausgeführt.

Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein schon früher beschriebener (I, 258) Kondensator mit Schutzring und planparallelen Elektroden von variablem Abstände. Wegen der äußerst geringen Leitfähigkeiten der zu untersuchenden Lösungen (spezifische Leitfähigkeiten κ von der Größenordnung 10^{-15} bis $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) erfolgte die Messung stets mit Gleichstrom; bei den im allgemeinen angewandten hohen Potentialen waren Störungen durch Polarisierung nicht merklich. Die zu messenden Ströme wurden mit Hilfe eines Curieschen Piezoquarzapparates kompensiert; als Nullinstrument diente ein empfindliches Dolezalelektrometer. Nach dieser Methode können Ströme von etwa $1 \cdot 10^{-13}$ Amp. bis etwa $1 \cdot 10^{-11}$ Amp. auf wenige Prozent genau gemessen werden.

Die als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten (Petroläther und später Hexan) wurden so lange durch Destillation gereinigt (II, 333), bis ihre Leitfähigkeit nicht mehr wahrgenommen werden konnte, also unter $1 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gesunken war. Das zur Verwendung gelangende Bleioleat wurde durch mehrfache Auflösung und Ausscheidung aus Alkohol gereinigt; dennoch enthielt es noch eine störende Beimengung, welche die Leitfähigkeit im ersten Augenblicke immer zu groß erscheinen ließ und erst nach einigen Stunden herauselektrolysiert war (vgl. weiter unten). Auch scheint das Bleioleat, wie es zur Verwendung kam, kein völlig homogener Stoff zu sein; erste und zweite mit Petroläther gewonnene Auszüge zeigten bei gleicher Konzentration verschiedene Leitfähigkeit;

auch geht das in Lösung befindliche Salz allmählich in eine unlösliche Modifikation über, die sich als weißer Niederschlag absetzt, so daß eine Lösung nach einigen Wochen überhaupt nichtleitend wird, auch wenn kein Strom hindurchgegangen ist. Ferner muß erwähnt werden, daß der absolute Betrag der Leitfähigkeit über Erwarten stark von der Natur (d. h. hier dem Siedepunkt) des Lösungsmittels abhängt; darum wurde für die späteren Versuche nur konstant siedendes Hexan verwendet. — Berücksichtigt man endlich noch, daß es sich hier um äußerst verdünnte Lösungen handelt (etwa 10^{-6} Mol pro Liter), in denen Störungen durch zufällige Verunreinigungen, Adsorption oder dergleichen leicht einen merklichen Betrag annehmen, so folgt aus dem Gesagten, daß die gewonnenen Konstanten nicht als absolut reproduzierbar anzusehen sind. Die Gesetzmäßigkeiten bleiben unter allen Umständen dieselben, aber die numerischen Koeffizienten schwanken erheblich bei verschiedenem Ausgangsmaterial; es war auch nicht möglich, die ganze Untersuchung mit demselben Material durchzuführen, weil ja — wie schon erwähnt — die Lösungen von selbst ihre Konzentration ändern. Über den Betrag der Schwankungen werden die mitzuteilenden Zahlen die nötige Auskunft geben. Vergleichbar sind nur solche Versuchsreihen, welche ausdrücklich als zusammengehörig charakterisiert sind.

Die Konzentration der Lösungen wurde in folgender Weise bestimmt; es wurde erst eine kalt gesättigte Lösung hergestellt, durch Eindampfen analysiert (eine bei ca. 18° gesättigte Lösung enthielt rund 3,5 mg im ccm), und endlich durch weitere Verdünnung auf die gewünschte Konzentration gebracht. Die Angaben über die Konzentration sind im allgemeinen in g pro ccm gemacht. Wo es wünschenswert war, die Molarkonzentration (in Grammolekülen pro ccm) zu kennen, ist das einfache Molekulargewicht 768 zugrunde gelegt. Nach Siedepunktsbestimmungen, welche Hr. Dr. Drucker die Freundlichkeit hatte auszuführen, hat das Molekulargewicht etwa den dreifachen Wert; aber die konzentrierten Lösungen (etwa $1,5-3 \cdot 10^{-2}$ g/cm³), welche für diese Versuche notwendig sind, haben deutlich kolloiden Charakter, während die für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten sehr verdünnten Lösungen völlig

klar sind; man wird also mindestens nicht sehr fehl gehen, wenn man einfaches Molekulargewicht annimmt.

Es wird sich später zeigen, daß sich die Versuchsergebnisse deuten lassen, wenn man Bleioleat als binären Elektrolyten ansieht; es mag darum gleich hier erwähnt werden, daß die Rechnungen so geführt sind, als ob sich das Bleioleat in zwei einwertige Ionen spaltet. Bei dem äußerst geringen Dissoziationsgrade (es ist bei den untersuchten Konzentrationen nur der $1,43 \cdot 10^{-76}$ Teil gespalten) ist ja auch nach sonstigen Erfahrungen wahrscheinlich, daß die zweiwertige Basis nur ein einwertiges Anion abspaltet.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen mögen zunächst in Tab. I und II zwei Versuchsreihen wiedergegeben werden, welche bei verschiedenen Konzentrationen den Wert des Leitungsstromes als Funktion der Feldstärke und des Elektrodenabstandes enthalten.

Tabelle I.

Lösung von $3,63 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ Bleioleat in Petroläther nach ca. 2 Stunden Stromdurchgang.

Elektroden- abstand	Feld in V./cm	500	1000	1500	2000	$a \cdot 10^{13}$	$c \cdot 10^{17}$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$
1 mm	$\left. \begin{array}{l} \text{Strom} \\ \text{in} \\ \text{Amp.} \\ 10^{-13} \end{array} \right\}$	89,4	95,3	99,0	102,0	90,0	60,0	0,667
2 mm		126,5	138	143	147	129	85,0	0,659
3 mm		173	183,5	189	194,5	172	113	0,657

Tabelle II.

Lösung von $4,58 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ Bleioleat in Petroläther nach ca. 5 Stunden Stromdurchgang.

Elektroden- abstand	Feld in V./cm	1000	2000	3000	$a \cdot 10^{13}$	$c \cdot 10^{17}$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$
1 mm	$\left. \begin{array}{l} \text{Strom} \\ \text{in} \\ \text{Amp.} \\ 10^{-13} \end{array} \right\}$	1,67	1,85	2,04	1,55	1,5	0,97
2 mm		2,71	2,97	3,21	2,43	2,6	1,07
3 mm		3,50	3,77	4,07	3,18	3,0	0,945

Die Zahlen geben die Stromdichte in Amp. 10^{-13} pro cm² wieder; die Feldstärke ist in Volt pro cm angegeben. Es wurde bereits erwähnt, daß alle Lösungen in den ersten Augen-

blicken nach Anlegen des Feldes eine zu hohe Leitfähigkeit zeigen; diese sinkt erst schnell, dann langsamer (vgl. weiter unten) und ändert sich nach einigen Stunden nur noch sehr langsam. Auf dieses Stadium beziehen sich die Messungen. Überall, wo sich bei den Messungen ein merklicher Gang ergab, wurden die Änderungsgeschwindigkeiten bestimmt und die Zahlen dann auf den gleichen Zeitpunkt reduziert. Die Ströme erwiesen sich ausnahmslos als unabhängig von der Stromrichtung; alle in dieser Arbeit mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte von gleich vielen (im allgemeinen je drei) Einzelbeobachtungen für jede Stromrichtung.

Die Versuchsreihen der Tab. I und II sind so ausgewählt, daß sie den untersuchten Konzentrations- und Strombereich nach oben und unten begrenzen. Fig. 1 bringt die

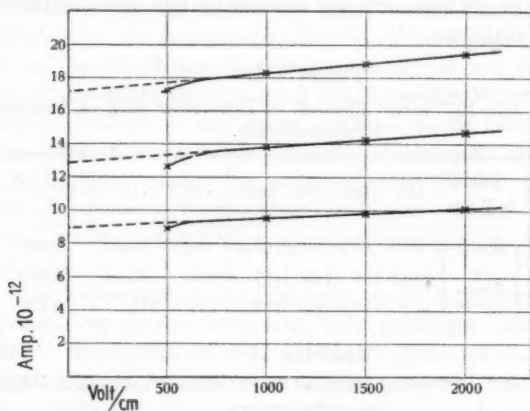


Fig. 1.

Versuche der Tab. I zur Anschauung. — Die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten decken sich nun in jeder Beziehung mit den früher für bestrahlte Dielektrika nachgewiesenen (I, 268).

Die Beziehung zwischen Potential und Strom wird durch eine Gleichung von der Form

$$i = f(e) + c \cdot e$$

dargestellt. Das erste Glied stellt den „sättigbaren“ Anteil des Stromes dar und bleibt oberhalb eines gewissen Wertes

der Feldstärke, der zwischen 500 Volt/cm und 1000 Volt/cm liegt, konstant; oberhalb dieses Wertes steht also der Strom in linearer Abhängigkeit vom Felde:

$$i = a + c \cdot e.$$

Das zweite Glied stellt den Stromanteil dar, welcher bis zu den höchsten erreichten Feldwerten noch dem Ohmschen Gesetze folgt. Das Auftreten dieses zweiten Anteiles wurde in der erwähnten Arbeit auf das Vorhandensein einer zweiten, verunreinigenden Ionenart zurückgeführt. Daß diese Auffassung zutreffend ist, konnte später auf dem direktesten Wege nachgewiesen werden, indem gezeigt wurde, daß der zweite Stromanteil (zusammen mit allen anderen Anomalien) bei vollständig gereinigtem Hexan verschwindet (II, 352 ff.).

Man wird um so weniger Bedenken tragen, die im früheren Fall gegebene und bewiesene Erklärung auch auf die vorliegenden Versuche zu übertragen, als es sich um Ausgangsmaterial vom gleichen Grade der Reinheit handelt, und als der numerische Betrag der Störung in beiden Fällen der gleiche ist. Der Quotient $r = c/a$ ist nämlich ein Maß für die fragliche Anomalie; es bedeutet r die Stromzunahme, wenn das Feld um 1 Volt/cm wächst, gemessen in Einheiten des Sättigungskoeffizienten a . Nun ergeben sich hier für r die Werte $0,66 \cdot 10^{-4}$ und $1,0 \cdot 10^{-4}$, während in der früheren Arbeit bei Petroläther Werte von $0,89 \cdot 10^{-4}$ bis $1,04 \cdot 10^{-4}$ gefunden wurden. Es entspricht übrigens ganz dem Sinne der hier gegebenen Erklärung, daß r für verschiedene Flüssigkeitsproben nicht völlig konstant ausfällt. (Bei den Temperaturmessungen weiter unten ist ein Fall von besonders großem r angeführt!)

Im vorliegenden Falle gelangt man also zu der Deutung, daß der überwiegende Stromanteil a von einem Elektrolyten — nämlich dem Bleioleat — herrührt, der so langsam zerfällt, daß der von ihm getragene Strom gesättigt werden kann; der zweite Stromanteil $c \cdot e$ ist eine Störung, welche durch die unkontrollierbare Anwesenheit geringer Verunreinigungsmengen (sei es des Lösungsmittels, sei es des Gelösten, wahrscheinlich von beiden) bedingt wird. Im übrigen darf wohl der hier erreichte Sättigungsgrad als befriedigend gelten; er ist

etwa derselbe, wie ihn Schröder bei Äthyläther feststellt ($r = \text{ca. } 0,6 \cdot 10^{-4}$ zwischen 3300 und 4800 Volt/cm).

Die (in den Tabellen zugleich mit c und r angegebenen) Sättigungskoeffizienten a sind ein Maß für die pro Sekunde gebildete Ionenmenge; ihre Abhängigkeit vom Plattenabstande ist insofern von Interesse, als sie einen Schluß auf den Sitz der Ionisation gestattet.

Die in Tab. III zusammengestellten Zahlen zeigen, daß sich a in der Form

$$a = q \cdot d + q'$$

darstellen läßt. Diese lineare Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d beweist, daß man einen Oberflächen- und einen Volumeffekt zu unterscheiden hat; die den Elektroden anliegenden Flüssigkeitsschichten bilden mehr Ionen als die weiter entfernten, und zwar reicht der Oberflächeneffekt nicht weiter als 1 mm und macht etwa ebensoviel aus, wie der Volumeffekt bei 1 mm Elektrodenabstand.

Tabelle III.

Lösungen verschiedener Konzentration in Petroläther.

Plattenabstand d	0,1 cm	0,2 cm	0,3 cm	q	q'	q/q'
beob.: $a \cdot 10^{13}$ Amp.	1,55	2,43	3,18	8,33	0,73	11,4
ber.: $q \cdot d + q'$	1,56	2,40	3,23			
beob.: $a \cdot 10^{13}$ Amp.	6,81	10,9	15,4	39,1	3,19	12,2
ber.: $q \cdot d + q'$	7,10	11,0	14,9			
beob.: $a \cdot 10^{13}$ Amp.	21,4	33,4	46,1	120	9,8	12,2
ber.: $q \cdot d + q'$	21,8	33,8	45,8			
beob.: $a \cdot 10^{13}$ Amp.	90	129	172	445	42,9	10,4
ber.: $q \cdot d + q'$	87,4	132	176			

Über die Natur dieses Oberflächeneffektes sagen diese Versuche nichts aus; man kann sich die Frage vorlegen, ob die Konzentrationsänderungen bei Stromdurchgang bzw. Adsorptionserscheinungen ausreichend sind, den Effekt zu erklären, oder ob man eine wahre „Kontaktwirkung“ anzunehmen hat. Gegen die ersten Annahmen spricht die nahezu vor-

handene Konstanz von q/q' bei verschiedenen Konzentrationen, doch können darüber nur Versuche mit verschiedenem Elektrodenmaterial entscheiden.

Das fernere Interesse, das sich an die Existenz des Sättigungsstromes knüpft, beruht darauf, daß es mit seiner Hilfe gelingt, Bildungs- und Wiedervereinigungsgeschwindigkeit der Ionen getrennt als Funktion der Konzentration zu bestimmen, und so die Grundlagen des Dissoziationsgleichgewichts für den vorliegenden Fall zu prüfen.

Bildungsgeschwindigkeit der Ionen.

Der Sättigungsstrom selbst mißt die pro Sekunde gebildete Zahl von Ionenpaaren; es ist nämlich

$$q = \frac{a}{d \cdot F}$$

die Anzahl der pro cm^3 und sec zerfallenden Grammäquivalente (einwertige Ionen vorausgesetzt), wenn unter d der Elektrodenabstand und unter F die Äquivalentladung 96500 Coulomb verstanden wird. Bestimmt man also a in Funktion der Konzentration, so hat man damit die Abhängigkeit der Ionenbildungsgeschwindigkeit von der Konzentration. Die einzige Schwierigkeit besteht also darin, vergleichbare Werte von a für verschiedene Konzentrationen zu gewinnen.

Es wurde schon erwähnt, daß nur Lösungen, die aus gleichem Ausgangsmaterial hergestellt sind, untereinander vergleichbar sind; aber auch für solche ist noch Vorsicht geboten, wegen der zeitlichen Änderungen der Leitfähigkeit. Die Anfangswerte der Leitfähigkeit liegen stets zu hoch, und zwar in ganz unregelmäßiger Weise; dadurch bestätigt sich, daß noch zufällige Verunreinigungen in merklichem Betrage vorhanden sind und erst durch den Strom hinausgeschafft werden müssen. Die Abnahme der Leitfähigkeit ist zuerst — etwa während der ersten 20 Min. — schnell und unregelmäßig; sie wird dann immer langsamer und regelmäßiger. Für diese Abnahme kommt durchaus nicht die durch den Strom bewirkte Zersetzung des Bleiöleats in Betracht; es wird sich zeigen, daß dieses zu einem so unbedeutenden Teil dissoziiert, daß eine Konzentrationsabnahme von 5 Proz. erst in 16 bis

50 Tagen (je nach der Anfangskonzentration!) eintreten würde. Zur Erklärung des ersten, schnellen Stromabfalles wird man natürlich stärker dissoziierte Verunreinigungen heranziehen (es steht damit im Einklang, daß die prozentische Änderung in verdünnten Lösungen am größten ist); der spätere, langsame und gesetzmäßige Abfall beruht auf den schon erwähnten chemischen Umwandlungen in der Lösung. In der Tat verlieren Lösungen ohne Stromdurchgang ebenso schnell ihre Leitfähigkeit.

Da nun die Konzentration nur für den Zeitpunkt bekannt ist, zu dem die Lösung hergestellt wurde, erweist es sich als notwendig, den Wert der Leitfähigkeit für diesen Zeitpunkt

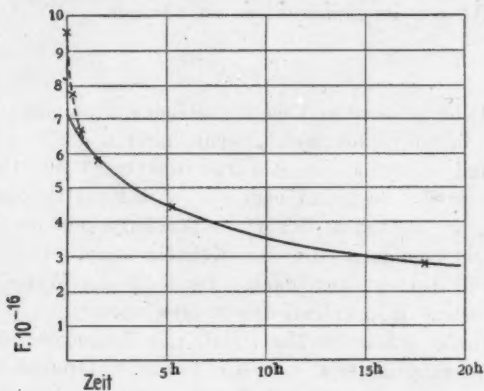


Fig. 2.

durch Extrapolation zu gewinnen. Es stellte sich heraus, daß sich der zeitliche Abfall der Sättigungswerte a für Zeiten, die später lagen als etwa eine Stunde nach dem ersten Anlegen des Feldes, in sehr guter Weise durch eine Kurve von der Form

$$\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a_0^2} = b \cdot t$$

darstellen läßt. Fig. 2 mag für einen speziellen Fall den Grad der Annäherung illustrieren.

Es soll nicht behauptet werden, daß durch diese Formel die genaue Gesetzmäßigkeit der in der Lösung stattfindenden

Vorgänge wiedergegeben wird. Das ist schon darum unwahrscheinlich, weil sich der Korrektionskoeffizient b für stark verschiedene Konzentrationen nicht konstant ergab. Für den hier gewünschten Zweck der Extrapolation erwies sich die angegebene Formel als brauchbar. Im übrigen sind die Ergebnisse so gut wie unabhängig davon, ob man nach der angegebenen Formel oder einer linearen, oder einer solchen für Reaktionen erster Ordnung extrapoliert.

Nach der angegebenen Formel sind nun die in den beiden Tab. IV und V vermerkten Werte $q_0 = a_0/dF$ für den Zeitpunkt $t = 0$ aus den Beobachtungen gewonnen.¹⁾ Tab. IV bezieht sich auf Lösungen in Hexan, Tab. V auf Lösungen (eines

Tabelle IV.

Lösungen in Hexan bei 2 mm Elektrodenabstand.

Konzentration		$a_0 \cdot 10^{12}$	$q_0 \cdot 10^{17}$	$\frac{q_0}{\eta^2} = \beta$
$c \cdot 10^3$ g/cm ³	$\eta \cdot 10^9$ Mol/cm ³			
5,29	6,89	1,54	7,98	1,68
10,59	13,78	6,43	33,3	1,75
15,88	20,67	13,65	70,7	1,66

Tabelle V.

Lösungen in Petroläther bei 2 mm Elektrodenabstand.

Konzentration		$a_0 \cdot 10^{12}$	$q_0 \cdot 10^{17}$	$\frac{q_0}{\eta^2} = \beta$
$c \cdot 10^3$ g/cm ³	$\eta \cdot 10^9$ Mol/cm ³			
4,58	5,97	3,05	1,58	0,443
9,08	11,82	12,5	6,47	0,463
13,47	17,54	25,7	13,31	0,433

anderen Bleioleatauszuges) in Petroläther, der etwa 10° niedriger siedete. Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich nun das Resultat, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen mit der-

1) Die Trennung des Oberflächen- vom Volumeffekt ist aufgegeben, weil sie für den vorliegenden Zweck unwesentlich ist.

jenigen Genauigkeit, die man von diesen Versuchen erwarten darf, durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung $q_0 = \beta \eta^2$ dargestellt wird (eigentlich $q_0 = \beta \cdot [\eta(1 - \gamma)]^2$, wenn γ den Dissoziationsgrad darstellt, der aber neben 1 zu vernachlässigen ist). Dieses Ergebnis ist einigermaßen überraschend, denn es ist wohl kaum jemals daran gezweifelt worden, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen von erster Ordnung sei. Wie das Resultat chemisch zu deuten sei, soll hier nicht diskutiert werden; es hat den Anschein, als ob für den Dissoziationsvorgang weniger eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Gelösten mit denen des Lösungsmittels, als eine Wirkung der Teilchen des Gelösten unter sich in Betracht kommt. Kinetisch würde man sagen: Für die Bildung eines Ionenpaares ist nicht ein Stoß zwischen einem Molekül des Lösungsmittels und einem Salzmolekül erforderlich, sondern der Stoß zwischen zwei Salzmolekeln.

Die Konstante β hat in den beiden Versuchsreihen verschiedene Werte; das ist im wesentlichen eine Folge des ungleichen Lösungsmittels. Doch ergeben sich auch bei gleichem Lösungsmittel und verschiedenen Bleioleatauszügen Abweichungen bis zu etwa 50 Proz.; es ist dieses einer der Gründe, aus denen dieses Salz als nicht völlig homogen angesehen werden muß.

Wiedervereinigungsgeschwindigkeit der Ionen.

Die Wiedervereinigung der Ionen kann im allgemeinen nicht in ebenso direkter Weise verfolgt werden, wie ihre Bildung. Nimmt man aber an, daß sich die Ionen in normaler Weise nach der Gleichung

$$\frac{dv}{dt} = -\alpha v^2$$

vereinigen, daß sich also Bleioleat hier wie ein binärer Elektrolyt verhält, so läßt sich der Wert von α aus den bekannten Gleichungen der Ionenleitung gewinnen.¹⁾

¹⁾ So z. B. J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*. 2nd Edition. Chapter III; oder J. Stark, *Die Elektrizität in Gasen*. p. 43 ff.

Für unendlich kleine Stromdichte gehorcht nämlich jedes ionisierte Medium dem Ohmschen Gesetz, und sein Leitvermögen λ_0 wird dann dargestellt durch den Ausdruck

$$(1) \quad \lambda_0 = \nu_0 \cdot F \cdot (u + v) = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \cdot F \cdot (u + v),$$

wenn unter ν_0 die Gleichgewichtskonzentration der Ionen (in Grammolekülen pro cm^3), und unter u und v die absoluten Beweglichkeiten (in cm/sec für ein Volt/cm) verstanden werden. Die Anzahl q der pro Volum- und Zeiteinheit erzeugten Ionenpaare ist natürlich noch Funktion der Konzentration. Ferner hat man für den Sättigungsstrom a den Ausdruck

$$(2) \quad a = d \cdot q \cdot F.$$

Die beiden Gleichungen (1) und (2) enthalten jedoch noch drei Unbekannte (q , $(u + v)$ und α), es muß also noch eine dritte Beziehung zwischen diesen hinzutreten. Nun muß nach der Langevinschen¹⁾ Theorie der Ausdruck

$$(3) \quad L = \frac{K \alpha}{4 \pi F (u + v)}$$

im allgemeinen ≤ 1 , in dichten Gasen und Flüssigkeiten aber $= 1$ sein; dabei bedeutet K die Dielektrizitätskonstante des Mediums (hier natürlich im praktischen Maßsystem, also für Hexan $K = 1,87 \cdot 1,11 \cdot 10^{-12} = 2,06 \cdot 10^{-12}$).

Nimmt man die Langevinsche Relation als gültig an, und zwar mit dem Werte $L = 1$ ²⁾, so kann man α und $(u + v)$ aus den Gleichungen (1) bis (3) berechnen, wenn a und λ_0 gemessen werden. λ_0 selbst kann natürlich nicht gemessen, sondern nur aus der Stromstärke-Leitfähigkeitskurve durch Extrapolation gewonnen werden. Um die Extrapolation nicht zu unsicher ausfallen zu lassen, ist es notwendig, bei möglichst

1) P. Langevin, Compt. rend. 146, p. 1011. 1908.

2) Über die Gültigkeit der Langevinschen Relation vgl. G. Mie, Ann. d. Phys. 33, p. 381. 1910. Daß die von mir beobachteten Abweichungen von der Widervereinigungsgleichung $dn/dt = -\alpha n^2$, und demgemäß auch von der Langevinschen Relation (III, 164 ff.) auf Störungen durch Diffusion zurückzuführen sind, geht aus Versuchen hervor, welche Hr. v. d. Byl im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat und demnächst veröffentlichen wird.

niedrigen Potentialen zu messen, und dabei zeigen die Lösungen die schon oft beobachteten¹⁾ Anomalien der „Ermüdung“ und „Erholung“: d. h. beim Übergang zu höheren Potentialen (oder der anderen Stromrichtung) ist die Leitfähigkeit zunächst zu groß, beim Übergang zu kleineren Potentialen zunächst zu klein. Diese Änderungen der Leitfähigkeit beruhen nun zum Teil auf der Kleinheit von α und der dadurch bedingten langsamen Einstellung des stationären Endzustandes (vgl. weiter unten), aber spätestens nach einigen Minuten müßte (wie sich aus dem im folgenden bestimmten α -Werte ergibt!) diese Ursache aufgehört haben zu wirken; statt dessen beobachtet man aber — namentlich beim Übergang zu niedrigen Potentialen — ein stundenlanges Ansteigen der Leitfähigkeit. Es beruht das offenbar auf einem langsam verlaufenden Diffusionsvorgang, wie er schon früher von Schröder²⁾ und anderen beobachtet worden ist: Die durch den Strom bei hohen Potentialwerten herauselektrolysierten Verunreinigungen diffundieren langsam wieder in das Stromfeld und erhöhen so die Leitfähigkeit. Dieser Umstand macht nun die Messung des stationären Endwertes der Leitfähigkeit bei niedrigen Potentialen vollständig unmöglich.

Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurde darauf verzichtet, den stationären Endwert zu beobachten und statt dessen der noch nicht stationär gewordene Wert gemessen; und zwar schien es geraten, möglichst bald nach der Änderung des Potentialwertes zu messen, damit der Diffusionsvorgang noch nicht merklich eingesetzt haben kann. Es wurde also derat verfahren, daß das Potential dauernd auf einem sehr hohen, zur Sättigung ausreichenden Werte (1000 Volt/cm) gehalten, und die Messung zu einer bekannten kurzen Zeit (meist 5'') nach Anlegen des niedrigeren Feldes begonnen wurde.

Auf diese Weise gelang es, vollständig reproduzierbare Werte zu erhalten und die Stromleitfähigkeitskurve bis zu relativ niedrigen Potentialwerten aufzunehmen. Eine solche Beobachtungsreihe ($10,59 \cdot 10^{-6} \text{ g im cm}^3 \text{ Hexan}$; nach ca. 24 h Stromdurchgang) sei in Tab. VI mitgeteilt. In der ersten

1) Vgl. z. B. E. v. Schweidler, *Ann. d. Phys.* **4.** p. 307. 1901.

2) J. Schröder, *Dissert.* p. 31.

Tabelle VI.

Lösung von $10,6 \cdot 10^{-3}$ g Bleioleat in Hexan
nach ca. 24 h Stromdurchgang.

1	2	3	4	5	6
Spannung V	Strom i in Amp. 10^{-13}	Strom korrr. $i \cdot 10^{13}$	$\lambda \cdot 10^{15}$	$\frac{i}{i_{\text{Max}}}$	$\frac{\lambda}{\lambda_0}$
0	0	0	(11,6)	0	1
3	1,66	1,65	11,0	0,083	0,948
6	3,19	3,17	10,57	0,159	0,911
10	4,96	4,93	9,86	0,247	0,851
20	9,15	9,08	9,08	0,454	0,783
30	12,8	12,7	8,47	0,635	0,731
50	16,8	16,6	6,64	0,830	0,572
100	19,2	18,9	3,78	0,945	0,326
200	20,5	19,8	1,98	0,99	0,171
400	21,4	20,0	1,01	1,0	0,0871
600	22,1	20,0	0,667	1,0	0,0575
∞		(20,0)	0	1	0

Resultierender Sättigungswert:

$$q = 1,035 \cdot 10^{-10}$$

Resultierende Leitfähigkeit:

$$\lambda_0 = 1,16 \cdot 10^{-14}$$

Kolonnen sind die Potentiale vermerkt; in der zweiten die Stromdichte, und zwar die Mittelwerte von je drei Beobachtungen bei jeder Stromrichtung; in der dritten die korrigierten Stromdichtenwerte (d. h. nach Abzug der Störung *c. e.*) und in der vierten Kolonne die Leitfähigkeiten, also die Quotienten i/v multipliziert mit dem Elektrodenabstand 0,2. Aus diesen Werten ist durch Extrapolation der Wert $\lambda_0 = 11,6 \cdot 10^{-15}$ gewonnen und mit dessen Hilfe sind die Werte λ/λ_0 berechnet. Nach dem Vorgange von Mie¹⁾ ist die „reduzierte Stromstärke-leitfähigkeitskurve“ (d. h. λ/λ_0 gegen $i/i_{\text{Max.}}$) in Fig. 3 aufgetragen.

Die Kurve zeigt den allgemeinen Charakter der von Mie²⁾ berechneten Kurven, ohne daß sie sich mit einer derselben zur Deckung bringen ließe. Die Abweichungen sind derart,

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 26. p. 597. 1908.

2) G. Mie, l. c. p. 611.

wie sie erwartet werden müssen, wenn man — wie hier geschehen — für die λ bei niedrigen Potentialen zu kleine (weil noch nicht stationär gewordene) Werte einsetzt. Für verschiedene Konzentrationen gewonnene reduzierte Kurven decken sich nicht vollständig, wie die Theorie verlangt, sondern diejenigen für größere Konzentrationen liegen in ihrer rechten

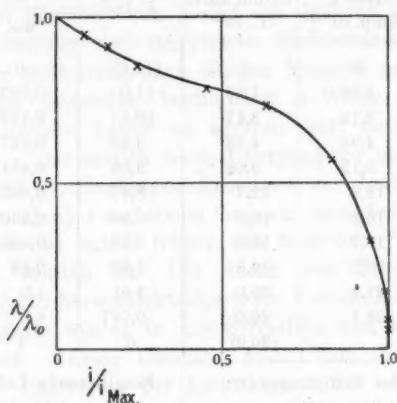


Fig. 3.

Hälfte immer niedriger, wie die für schwächere Konzentrationen. Auch das ist zu erwarten, da immer zu der gleichen Zeit nach Änderung des Potentials gemessen wurde, und die Zeit für Erreichung des stationären Endwertes mit abnehmender Konzentration stark wächst.

Es fragt sich nun, wie die in der angegebenen Weise gewonnenen λ -Werte zur Berechnung von α verwertet werden können. Offenbar ist Gleichung (1), die für den stationären Zustand gilt, nicht mehr anwendbar, sondern ist zu ersetzen durch

$$(4) \quad \lambda = v \cdot F \cdot (u + v),$$

wo nun v auf Grund der Differentialgleichung für den nicht-stationären Zustand zu berechnen ist. Diese lautet bekanntlich in erster Annäherung

$$(5) \quad \frac{dv}{dt} = q - \alpha v^3 - \frac{(u + v) \cdot v E}{d^2};$$

hier stellt q die pro Zeiteinheit gebildete, αv^2 die durch Wiedervereinigung verlorene, und das letzte Glied die durch die Potentialdifferenz E herausgeschaffte Ionenmenge¹⁾ dar. Beschränkt man sich auf sehr kleine Potentialdifferenzen (für die angenähert Ohmscher Strom herrscht!), so vereinfacht sich (5) zu

$$(6) \quad \frac{dv}{dt} = q - \alpha v^2,$$

und die Ionenkonzentration zur Zeit t wird, wenn sie zur Zeit $t = 0$ zu vernachlässigen war (Sättigungsstrom!),

$$(7) \quad v = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t} - 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t} + 1}.$$

Dieser Wert in (4) eingesetzt ergibt die Leitfähigkeit zur Zeit t nach Anlegen des niedrigen Feldes. Nun wird nach der Curieschen Methode nicht die Leitfähigkeit zu einer bestimmten Zeit t , sondern die Aufladung zwischen zwei Zeiten t_1 und t_2 , oder mit anderen Worten, die mittlere Leitfähigkeit λ_{12} während $t_2 - t_1$ gemessen. Für diese erhält man aus (4) und (7)

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_{12} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} v \cdot F(u + v) dt \\ &= \frac{F(u + v)}{t_2 - t_1} \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \int_{t_1}^{t_2} \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t} - 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t} + 1} dt \end{aligned} \right.$$

oder integriert:

$$(9) \quad \lambda_{12}(t_2 - t_1) = \frac{F(u + v)}{\alpha} \left\{ \log \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_2} + 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_1} + 1} - \sqrt{q\alpha}(t_2 - t_1) \right\}.$$

Führt man nun hier die Langevinsche Relation (3) ein, so erhält man eine Gleichung

$$(10) \quad \lambda_{12}(t_2 - t_1) = \frac{K}{4\pi} \left\{ \log \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_2} + 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_1} + 1} - \sqrt{q\alpha}(t_2 - t_1) \right\},$$

1) Streng genommen ist q nicht nur Funktion von der Konzentration, sondern auch von v ; aber wegen des geringen Dissoziationsgrades kann der dissoziierte Anteil neben dem undissoziierten vernachlässigt, und q für eine gegebene Konzentration als konstant angesehen werden.

aus der man durch graphische Lösung zunächst $\sqrt{q\alpha}$ und dann mit Hilfe von (2) α selbst gewinnen kann.

Nach dieser Methode sind die in Tab. VII zusammengestellten Werte berechnet; die erhaltenen Werte für α und $u + v$ sind so konstant, wie es die Grundlagen der Beobachtung erwarten lassen. Man wird also schließen, daß in dem untersuchten Gebiet die Beweglichkeiten konstant sind und die Wiedervereinigung normal erfolgt.

Tabelle VII.

Lösungen von Bleioleat in Hexan nach etwa etwa 24 h Stromdurchgang.

1	2		3	4	5	6	7
$\lambda_{12} \cdot 10^{15}$	t_1	t_2	$q \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{-13}$	$(u+v) \cdot 10^4$	$\lambda_0 \cdot 10^{15}$ für $t = \infty$	τ
1,21	5	18	8,20	8,09	1,38	4,25	89''
4,78	5	17	36,0	8,37	1,43	9,05	42
11,6	5	17	103,5	8,61	1,47	15,6	24

Nachdem α gefunden ist, kann man natürlich die Beweglichkeit $(u + v)$, die Gleichgewichtskonzentration $v_0 = \sqrt{q/\alpha}$ und daraus dann die Leitfähigkeit im stationären Zustand, λ_0 für $t = \infty$, berechnen; die so gewonnenen Werte finden sich in Tab. VII in der 5. und 6. Kolonne vermerkt. Korrigiert man die in Fig. 3 gegebene Stromstärke-Leitfähigkeitskurve mit Hilfe des zugehörigen Wertes von λ_0 für $t = \infty$, so gelangt man zu einer Kurve, die nur noch unerheblich von den Kurven abweicht, welche Mie (l. c. p. 611) für kleine Werte von $u - v/u + v$ berechnet hat. Es folgt daraus; daß im vorliegenden Falle u und v , d. h. die Beweglichkeiten des Anions und des Kations, nicht sehr verschieden sein können.

In der letzten Kolonne von Tab. VII sind die Zeiten τ angegeben, welche verstreichen müssen, bis λ seinem Endwerte auf 2 Proz. nahegekommen ist. (Vgl. J. Schröder, Dissert. p. 49.)

Übrigens läßt sich der entwickelte Gedankengang auch dazu verwenden, die Konstante α direkt — ohne Benutzung der Langevinschen Relation — zu bestimmen und daraus umgekehrt diese Beziehung zu prüfen. Beobachtet man nämlich

λ zu zwei verschiedenen Zeitpunkten nach Anlegen des niedrigen Feldes, einmal zwischen t_1 und t_2 , dann zwischen t_3 und t_4 , und fallen die so beobachteten Werte λ_{12} bzw. λ_{34} hinreichend verschieden aus, so läuft das auf eine direkte Bestimmung von α hinaus. Man erhält nämlich dann aus (9) und einer analogen Gleichung für λ_{34} die Beziehung

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \frac{\lambda_{34}}{\lambda_{12}} (t_4 - t_3) \log \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_2} + 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_1} + 1} - (t_2 - t_1) \log \frac{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_4} + 1}{e^{2\sqrt{q\alpha} \cdot t_3} + 1} \\ = \sqrt{q\alpha} (t_2 - t_1) (t_4 - t_3) \left(\frac{\lambda_{34}}{\lambda_{12}} - 1 \right), \end{aligned} \right.$$

aus der sich wiederum α bestimmen läßt.

Auch in dieser Richtung wurden einige Versuche bei der niedrigsten Konzentration ausgeführt; die sich aus ihnen ergebenden Werte sind in Tab. VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Lösung von $4,58 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ Bleiöleat in Hexan
nach mehreren Tagen Stromdurchgang.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{12} \cdot 10^{15}$	$q \cdot 10^{18}$	t_1	t_2	$\alpha \cdot 10^{-13}$ nach (10)	$\alpha \cdot 10^{-13}$ nach (11)	$(u+v) \cdot 10^4$	L
1,21	8,20	5	18	8,09	—	1,39	1,08
2,28	8,20	20	27,5	7,95	8,78	1,38	1,09
3,39	8,20	40	50	7,75	8,79	1,37	1,09

Die Werte der Kolonne 5 sind nach Formel (10) — also mit Hilfe der Langevinschen Relation —, die Werte in Kolonne (6) nach der direkten Formel (11) berechnet. In Anbetracht der Schwierigkeit der Messung bei so kleinen Leitfähigkeiten darf wohl von Übereinstimmung gesprochen werden. Es muß übrigens betont werden, daß in die Formel (11) nur die Quotienten $\lambda_{34}/\lambda_{12}$ eingehen; die Extrapolation auf unendlich kleines Potential fällt also weg, wenigstens wenn man die plausible Annahme macht, daß die bei gleichem Potential gemessenen Werte λ_{34} und λ_{12} um den gleichen relativen Betrag zu klein sind. Darum dürften die nach (11) berechneten Konstanten zuverlässiger sein als die nach (10) berechneten; demgemäß schließen sich erstere auch besser an

die Werte bei höheren Konzentrationen in Tab. VII an. Für solche ist die Unsicherheit des Grenzwertes der Leitfähigkeit geringer. Dafür versagt aber (11) bei höheren Konzentrationen, wo der stationäre Zustand schneller erreicht wird, und darum $\lambda_{34}/\lambda_{13}$ nicht hinreichend verschieden von 1 ausfällt.

Für die Berechnung von $(u + v)$ nach Formel (9) kommen wieder die Absolutwerte von λ_{13} in Betracht; es scheint, daß diese bei der kleinsten Konzentration zu niedrig geschätzt sind, denn die Werte von $(u + v)$ in Tab. VIII fallen wieder etwas zu niedrig gegenüber denen bei höheren Konzentrationen aus.

In Kolonne 8 sind die Werte für die Langevinsche Zahl zusammengestellt; diese darf höchstens = 1 ausfallen, aber die Abweichung liegt wieder so, wie sie bei zu klein geschätztem Grenzwerte der Leitfähigkeit λ_0 , also auch zu kleinem $(u + v)$ zu erwarten ist. Wählt man also λ_0 in dem Falle der kleinsten Konzentration um etwa 5–10 Proz. größer (was ein durchaus möglicher Fehler ist!), so wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch durchweg sehr gut. Man wird also folgern dürfen, daß die Wiedervereinigung normal und die Langevinsche Forderung im untersuchten Gebiet erfüllt ist.

Nachdem nun Bildungs- und Wiedervereinigungsgeschwindigkeit einzeln gemessen sind, ist es natürlich ein leichtes, daraus einen Schluß auf das Dissoziationsgleichgewicht zu ziehen. Beide Einzelreaktionen ergaben sich als von zweiter Ordnung; bezeichnet man also mit η die Konzentration der Lösung in Mol/cm³, und mit γ den Dissoziationsgrad, so haben wir für die Änderung der Ionenzahl in der Zeiteinheit:

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{d(\gamma \cdot \eta)}{dt} = \beta[\eta(1 - \gamma)]^2 - \alpha(\eta \cdot \gamma)^2$$

oder im Gleichgewicht

$$\beta(1 - \gamma)^2 = \alpha \cdot \gamma^2.$$

Der Dissoziationsgrad ist also unabhängig von der Konzentration; da er gering ist, kann man γ neben 1 vernachlässigen, und es ergibt sich so:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}.$$

Die Versuche der Tab. IV und VII beziehen sich auf gleiches

Ausgangsmaterial, die dort gegebenen Konstanten dürfen also kombiniert werden und man findet

$$\gamma = \sqrt{\frac{1,70}{8,86 \cdot 10^{15}}} = 1,43 \cdot 10^{-7}.$$

Es liegt demnach hier ein Elektrolyt vor, dessen Äquivalentleitfähigkeit unabhängig von der Konzentration ist. Das Ostwaldsche Gesetz ist für die untersuchten Konzentrationen nicht erfüllt; die Untersuchung hat aber auch gelehrt, worin der Grund für die Abweichung zu suchen ist: er liegt nicht in einer Unregelmäßigkeit der Wiedervereinigung, oder in einer Veränderlichkeit der Beweglichkeiten, sondern er liegt an der Bildungsgeschwindigkeit, welche dem Quadrat der Salzkonzentration proportional ist. Vielleicht liegt hier ein Umstand vor, der auch in anderen Fällen eine gewisse Rolle spielt, und auf den bisher bei den Erklärungsversuchen für die Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetz nicht genügend Rücksicht genommen worden ist.

Temperaturmessungen.

Es wurde noch der Temperaturkoeffizient des Sättigungsstromes, also der Ionenbildungsgeschwindigkeit gemessen. Zu diesen Versuchen wurde ein Kondensator mit vertikal gestellten Platten von 2 mm Abstand benutzt; die isolierte, mit Schutzring versehene Elektrode hatte 40 mm Durchmesser, und der Kondensator war in einen Thermostaten eingebaut. Die Ergebnisse sind in Tab. IX zusammengestellt; die Bedeutung der Koeffizienten ist dieselbe wie früher. Die Zahlen sind Mittelwerte von je zwei Versuchsreihen an verschiedenen Lösungen.

Es ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenbildungsgeschwindigkeit zwischen 0° und Zimmertemperatur negativ ist und dann stark ansteigt. Nun ersieht man aus den Werten von r , daß die Lösungen stärker verunreinigt waren, als im allgemeinen; die Werte von a können also bis zu einem gewissen Grade fehlerhaft sein, doch ist nicht anzunehmen, daß dadurch eine Änderung von über 50 Proz. vorgetäuscht werden sollte. Möglicherweise ändert sich der Einfluß der Elektroden mit der Temperatur;

das konnte nicht untersucht werden, weil bei dem zur Verwendung gelangenden Apparat der Elektrodenabstand nicht variiert werden konnte.

Tabelle IX.

Lösungen von $9,25 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ Bleioleat in Petroläther
nach 24—48 Stunden Stromdurchgang.

Temperatur	$a \cdot 10^{13}$	$c \cdot 10^{10}$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$	$\alpha = \frac{a_2 - a_1}{a_{18}(T_2 - T_1)}$
0°	1,18	3,55	3,14	-0,0358
15,2°	0,710	2,35	3,31	+0,0281
30°	1,03	3,20	3,10	+0,0635
40°	1,52	2,60	1,71	

Der Fall einer chemischen Reaktion — und als solche muß man den Dissoziationsvorgang doch auffassen — mit negativem Temperaturkoeffizienten ist so ungewöhnlich, daß er hier nur mit Vorbehalt behauptet werden soll und weitere Untersuchung erfordert.

Anhang.

Es mag zum Schluß Erwähnung finden, daß bei Lösungen in Petroläther — wie überhaupt bei verunreinigten flüssigen Isolatoren — gelegentlich ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit dem Potential beobachtet werden kann. Quincke¹⁾ hat schon 1885 diese Beobachtung gemacht, und Schröder fand dasselbe bei Äthyläther, wenn er nichtausgeglühte oder mit Gas beladene Elektroden benutzte. Es zeigte sich nun, daß bei Lösungen von Alkohol in Petroläther, die mehr als 1 Proz. Alkohol enthielten, der Strom schneller anstieg als das Potential, und es wurde eine große Zahl von Messungen angestellt, um die Erscheinung aufzuklären. Die Anomalien entsprachen vollständig den von Schröder beobachteten: zu starkes Ansteigen des Stromes mit dem Potential, Unipolarität der Leitung und negativer Temperaturkoeffizient. Obgleich nun diese Anomalien sich sehr regelmäßig verhielten (sie nahmen mit abnehmendem Plattenabstand ein wenig, mit

1) G. Quincke, Wied. Ann. 26. p. 226. 1885.

steigender Konzentration stark zu), ließ sich dennoch zeigen, daß sie vollständig zum Verschwinden gebracht werden können, wenn sorgfältig gereinigtes Ausgangsmaterial benutzt wird. Die Ursache der Anomalien kann hier nicht, oder doch nur zum Teil, im Einflusse der Elektroden gesucht werden, wie bei Schröder, denn dieselben Elektroden teilten reinem Petroläther überhaupt keine Leitfähigkeit mit und bewirkten bei sehr verdünnten Lösungen (unter 1 Proz. Alkohol) keine Abweichungen vom Ohmschen Gesetz. Der Grund der Störungen mag vielleicht daran liegen, daß in weniger sorgfältig gereinigtem Material Teilchen suspendiert sind, oder sonst Inhomogenitäten vorhanden sind, welche — trotz der Symmetrie der Elektroden — zur Ausbildung von Konvektionsströmen Anlaß geben können.¹⁾ Ganz reines Material ergibt, wie schon gesagt, Lösungen, welche bis zu den höchsten Potentialwerten (ca. 1000 Volt/cm), und auch bei variablem Plattenabstand, dem Ohmschen Gesetze gehorchen. Die resultierende Leitfähigkeit hängt sehr stark vom Siedepunkt des Lösungsmittels ab; man erhält darum nur mit konstant siedendem Hexan gut reproduzierbare Werte. Die Leitfähigkeiten einiger Lösungen von Äthylalkohol in Hexan sind in Tab. X zusammengestellt. Beachtenswert ist das sehr schnelle Anwachsen der Leitfähigkeit mit zunehmendem Alkoholgehalt. Natürlich läßt sich daraus hier kein Schluß auf die Abhängigkeit der Ionenbildung von der Konzentration ziehen, da sich ja durch den Zusatz mehrerer Prozente Alkohol die Natur des Lösungsmittels und die Wanderungsgeschwindigkeiten in unübersehbare Weise ändern können.

Tabelle X.

Spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von Äthylalkohol in Hexan bei ca. 18°.

Mischungsverhältnis	99 : 1	98,5 : 1,5	98 : 2	97 : 3	96 : 4
x	$5,42 \cdot 10^{-10}$	$2,33 \cdot 10^{-15}$	$7,45 \cdot 10^{-15}$	$6,68 \cdot 10^{-14}$	$3,80 \cdot 10^{-13}$

1) Vgl. E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 396. 1895.

Lösungen von Essigsäure in Petroläther zeigen stark ausgeprägte Unipolarität und ein viel zu starkes Ansteigen des Stromes mit dem Potential, aber erst, wenn die Säure die Elektroden anzugreifen beginnt.

Aus den mitgeteilten, sowie den Schröderschen Beobachtungen wird man schließen dürfen, daß Abweichungen vom Ohmschen Gesetz im Sinne eines zu starken Ansteigens des Stromes mit dem Potential bei schlecht leitenden Flüssigkeiten stets auf sekundäre Ursachen zurückzuführen sind.

Ergebnisse.

1. Lösungen von Bleioleat in Hexan und Petroläther ergeben Potentialstromkurven mit nahezu vollständiger Sättigung.

2. Es läßt sich zeigen, daß die Ionenbildung teils Oberflächen-, teils Volumeffekt ist.

3. Die Ionenbildungsgeschwindigkeit und die Wiedervereinigungsgeschwindigkeit lassen sich einzeln messen; beide Reaktionen sind im untersuchten Falle von zweiter Ordnung; der Dissoziationsgrad also unabhängig von der Konzentration.

4. Die Langevinsche Relation wurde durch direkte Versuche bestätigt.

5. Die Ionenbildungsgeschwindigkeit scheint bei Zimmertemperatur ein Minimum aufzuweisen.

6. Es wird über Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Alkohol in Petroläther und Hexan kurz berichtet.

Leipzig, Physikalisches Institut, Juni 1911.

(Eingegangen 30. Juni 1911.)

**3. Messungen
der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen
mit dem Kupferkalorimeter;
von F. Koref.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung haben Nernst und Lindemann¹⁾ ein Kalorimeter beschrieben, das in einfacher Weise die Bestimmung der spezifischen Wärme auch bei tiefen Temperaturen gestattet. Mit diesem Apparat, dem Kupferkalorimeter, wurde bereits eine größere Anzahl von Messungen ausgeführt.¹⁾ Die Fortsetzung der Messungen erschien erwünscht, da die Kenntnis der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zur Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes erforderlich ist, und da außerdem noch neuerdings der Verlauf der spezifischen Wärme an sich — infolge der Anwendung der Quantentheorie — weitgehendes theoretisches Interesse bietet. Die Ergebnisse für eine weitere Reihe von Substanzen sollen im folgenden mitgeteilt werden. Da das Kupferkalorimeter zu allgemeiner Anwendung geeignet erscheint, möge zunächst eine Beschreibung des Apparates in seiner endgültigen Form und seiner Handhabung folgen.

Das Kupferkalorimeter.

Das Kupferkalorimeter arbeitet nach dem Prinzip des Mischungskalorimeters. Die übliche Kalorimeterflüssigkeit ist durch einen Kupferblock ersetzt, welcher zur Aufnahme der erwärmten oder abgekühlten Substanz eine längliche Höhlung besitzt. Die Temperaturänderung des Blocks wird mit Hilfe

1) W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Berl. Sitzungsber. 1910. p. 247.

von Thermoelementen gemessen. Er hat infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers stets überall praktisch die gleiche Temperatur. Zur besseren Wärmeisolation befindet er sich in einem doppelwandigen evakuierten und versilberten Glasgefäß.

Die Anordnung des ganzen Apparates zeigt Fig. 1. *K* bedeutet den Kupferblock, der etwa 400 g wiegt, er steckt in dem Vakuumgefäß *D*, *T* sind die Thermoelemente. Die unteren Lötstellen befinden sich in kleinen dünnwandigen Glasröhrchen, die in den Kupferblock eingelassen sind; des besseren Wärmeaustausches wegen ist die untere Hälfte der Glasröhrchen innen mit Woodschem Metall ausgefüllt und außen damit umgeben. Die anderen Lötstellen befinden sich in einem anderen, ringförmig gestalteten Kupferblock *C*, der den oberen Abschluß des Vakuumgefäßes bildet. Durch seine Öffnung geht ein Glasrohr *R*, das zur Einführung der zu untersuchenden Substanz dient und oben durch einen Schieber verschlossen werden kann.

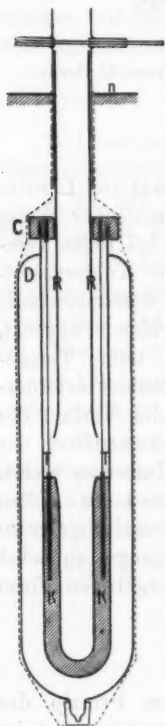


Fig. 1.
(etwa $\frac{1}{8}$ nat. Größe)

Der ganze Apparat taucht bis *n* in ein Bad von konstanter Temperatur; meistens wurde Eis oder feste Kohlensäure hierzu benutzt. So wird die Temperatur des oberen Kupferblocks konstant gehalten. Da die Abdichtung Schwierigkeiten machte, wurde der ganze Apparat von einer wasserdichten, aus dünnem, passend verlötetem Kupferblech gefertigten Hülle umgeben, wie in der Figur gezeichnet.

Die in dem Kupferblock *K* durch das Hineinbringen der Substanz hervorgerufene Temperaturänderung gegen den Kupferblock *C* wurde bestimmt durch zehn hintereinander geschaltete Thermoelemente Kupfer-Konstantan, deren elektromotorische Kraft mit Hilfe eines Millivoltmeters von Siemens & Halske gemessen wurde. Da diese Instrumente, nötigenfalls mit einer Lupe, eine sehr genaue Ablesung gestatten, so

konnte ein solches anstatt eines Spiegelgalvanometers Verwendung finden.

Es ist wünschenswert, daß die den Kalorimeterblock umgebende Glaswand, die natürlich möglichst dünnwandig gewählt wird, mit diesem in gutem thermischen Kontakt steht. Andernfalls beobachtet man leicht Unregelmäßigkeiten des Temperaturganges. Der Block wurde deshalb mit Woodschem Metall in das Vakuumgefäß eingekittet. Zu diesem Zweck wurde etwas Woodsches Metall in das Vakuumgefäß getan, der Block beim Einsetzen von innen elektrisch geheizt und hierauf geeignet tief in das Woodsche Metall eingedrückt.

Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich in dünnwandigen Silbergefäßen, die nur wenige Gramm wogen und deren Kapazität daher nur mäßige Beträge besaß. Die Silbergefäße paßten genau in die Höhlung des Kalorimeters. Zur genauen Bestimmung der Temperatur vor dem Hineinbringen in das Kalorimeter wurde ein Thermoelement in ein in die Mitte des Gefäßes eingelötetes Silberröhrchen hineingesteckt. Die Gefäße wurden nötigenfalls durch Verlöten des Deckels vollständig geschlossen (z. B. beim Calciumoxyd). In einigen wenigen Fällen wurde die Substanz erst in ein dünnwandiges zugeschmolzenes Glasröhrchen eingeschlossen (z. B. Quecksilber, Brom).

Als Erhitzungsapparat diente ein großer, elektrisch geheizter Kupferblock (Fig. 2). Auf tiefe Temperaturen wurden die Substanzen abgekühlt in einem Vakuumgefäß aus Quarz, das, wie Fig. 3 zeigt, von einer beiderseitig offenen Röhre durchsetzt ist, welche mit flüssiger Luft oder einem Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure umgeben wurde. Die beschriebenen Vorrichtungen wurden nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes über das Kalorimeter gebracht, die Schieber geöffnet und das Silbergefäß nebst Inhalt an einem Faden in das Kalorimeter hinuntergelassen.

An Stelle des teuren Quarzgefäßes kann auch folgende einfache Anordnung benutzt werden (vgl. Fig. 4). In einem weiten Reagensrohr *A* steht ein beiderseitig durch Stopfen verschlossenes dickwandiges Glasrohr *J*, das sich unten etwas erweitert. Hierin hängt an einem Faden das Silbergefäß mit der Substanz und dem eingeführten Thermoelement *T*. Das

Reagenzglas steht in dem jeweils erforderlichen Temperaturbad. Zur Beschleunigung des Wärmeaustausches wird von oben her durch r ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffs eingeleitet, der durch eine kleine Öffnung im unteren

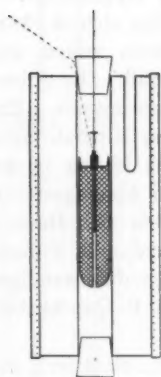


Fig. 2.

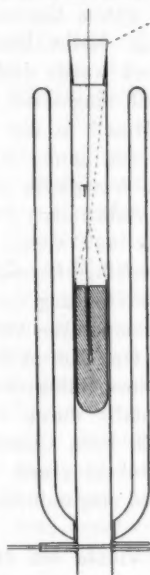


Fig. 3.

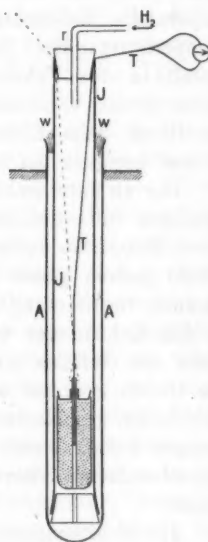


Fig. 4.

Stopfen in das äußere Gefäß eintritt und dieses an dem es verstopfenden Wattebausch W vorbei verläßt. Zum Hinüberbringen der Substanz in das Kalorimeter wurde die ganze Vorrichtung in die Nähe des Kalorimeters gebracht, das Kalorimeter geöffnet. Dann wurde das innere Rohr J schnell herausgezogen, nach Entfernung des unteren Stopfens auf das Führungsrohr R des Kalorimeters aufgesetzt, und dann der obere Stopfen gelüftet, wodurch die Substanz in das Kalorimeter fiel. Die ganze Manipulation des Hinüberführens dauerte ca. 3 Sekunden. Die in dieser Zeit erfolgende Erwärmung war gering. Sie verkleinerte z. B. bei flüssiger Luft den Effekt des Kalorimeters um ca. 1 Proz. Der hierdurch bedingte Fehler ließ sich leicht eliminieren (vgl. weiter unten).

Um zu verhindern, daß aus dem Innern des eigentlichen Kalorimeters erwärmte Luft aufstieg und so Wärmemengen verloren gingen, befand sich über dem Silbergefäß ein kleiner Wattebausch, der die Öffnung des Kalorimeterblocks gerade verstopfte.

Die Temperaturänderung des Kalorimeters betrug im allgemeinen $3-6^{\circ}$; derselben entsprach ein Ausschlag des benutzten Millivoltmeters von 45—90 Teilstrichen, wenn sich das Kalorimeter in Eis befand, und von 33—66 Teilstrichen bei der Temperatur der festen Kohlensäure.

Der Apparat muß durch eine Substanz von bekannter Wärmekapazität geeicht werden; hierzu wurde bei höheren Temperaturen Wasser, bei tiefen Blei genommen, dessen spezifische Wärme genau bekannt war. Die Eichungen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt. Da der Apparat also nach einer relativen Methode arbeitet, werden kleinere Fehlerquellen, wie etwaige Temperaturverluste beim Hinüberbringen der Substanz, weitgehend eliminiert.

Die Dauer eines Versuches betrug 20—30 Minuten. Nach jedem Versuche mußte durch Erwärmung oder Abkühlung des Kalorimeters der Effekt rückgängig gemacht werden. — Zweckdienlich war es, alternierend Abkühlungs- und Erwärmungsversuche einander folgen zu lassen. Dann können sich die Versuche unverzüglich aneinander anschließen.

Die Genauigkeit der Messungen war meist größer als 1 Proz. Nur bei wenigen Substanzen mit besonders kleiner Wärmekapazität war der erzielte Effekt gering, die Genauigkeit daher etwas kleiner als gewöhnlich (z. B. Bor). In der folgenden Zusammenstellung der Versuche ist daher die Wärmekapazität der angewandten Substanzmenge jedesmal beigelegt.

Falls es notwendig ist, läßt sich die Genauigkeit der Versuchsmethode ohne Schwierigkeit noch erheblich steigern.

Abgesehen von der bequemen Handhabung und dem schnellen Arbeiten besteht der Hauptvorteil der beschriebenen Vorrichtung darin, daß sie auf die verschiedensten Temperaturen gebracht werden kann; besonders gut arbeitete der Apparat z. B. in einem Bad von fester Kohlensäure. Bei dieser tiefen Temperatur wird der Gang des Kalorimeters durch Verminderung der Strahlung sehr gering.

Der beschriebene Apparat dürfte für mancherlei thermochemische Messungen brauchbar sein. Es ließ sich z. B. die Verdampfungswärme des Schwefelkohlenstoffs in einfacher Weise damit bestimmen.

Ausführung der Messungen.

Als Beispiel für die mit dem Kupferkalorimeter ausgeführten Messungen sei eine Bestimmung der spezifischen Wärme von Chlornatrium zwischen den Temperaturen der flüssigen Luft und der festen Kohlensäure mitgeteilt. Angewandt wurden 9,03 g Substanz. Die Temperatur der Substanz vor dem Hineinbringen in das Kalorimeter wurde zu $-187,7^{\circ}$ ermittelt; das Kalorimeter befand sich in fester Kohlensäure, deren Temperatur sich aus dem Barometerstand von 759 mm zu $-78,4^{\circ}$ ergab.¹⁾ Im folgenden sind die Galvanometerablesungen vor und nach dem Einbringen der Substanz angegeben:

Zeit in Minuten	Ausschlag
0	rechts 24,5
5	24,2
10	23,9
	Einwurf
11	links 20
13	32,7
15	33,4
20	33,0
25	32,6
30	32,2

Der Gang war während der letzten 15 Minuten konstant und betrug 0,4 Teilstriche pro 5 Minuten. Wir finden also als Effekt $23,9 + 33,0 + 0,8 = 57,7$ Teilstriche. Aus der von Eucken²⁾ an denselben Metallproben bestimmten Thermokraft der auch im Kupferkalorimeter angewandten Kupfer-Konstantanthermoelemente und aus der Empfindlichkeit des Galvanometers ergab sich, daß bei -78° einem Ausschlag von 11,13 Teilstrichen eine Temperaturdifferenz von 1° , einem Ausschlag

1) J. u. A. Zeleny, Phys. Zeitschr. 7. p. 716. 1906.

2) A. Eucken, Ann. d. Phys. 34. p. 190. 1911.

von $57,7^{\circ}$ somit eine solche von $5,185^{\circ}$ entsprach. Ebenso berechnete sich die korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters zu

$$-78,4 - \frac{33,0 + 0,8}{11,13} = -81,4^{\circ}.$$

Die Temperatur der Substanz war mithin von $-187,7^{\circ}$ auf $-81,4^{\circ}$ also um $106,3^{\circ}$ gestiegen.

Der Wasserwert des Kalorimeters war vermittelt eines ganz analogen Eichversuches mit Blei, bei welchem eine Wärmekapazität von 2,087 cal. bei eigner Temperaturänderung von 110,3 eine Temperaturniedrigung des Kalorimeters von $6,48^{\circ}$ hervorgerufen hatte, zu

$$\frac{2,087 \times 110,3}{6,48} = 35,6$$

bestimmt worden. Es folgte also die gesuchte Wärmekapazität zu

$$\frac{35,6 \times 5,185}{106,3} = 1,734 \text{ cal.}$$

Das Silbergefäß wog leer 4,71 g, entsprechend einer Wärmekapazität von 0,236 g. Die Wärmekapazität der 9,03 g Chlornatrium betrug also $1,734 - 0,236 = 1,498 \text{ cal.}$, und die gesuchte spezifische Wärme

$$\frac{1,498}{9,03} = 0,1658.$$

Versuche.

Es folgt die Zusammenstellung der ausgeführten Versuche. Es bedeutet g das Gewicht der Substanz, t_a ihre Temperatur vor dem Hinüberbringen, t_e die korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters, W.K. die Wärmekapazität der Substanz und c die spezifische Wärme, A.W. und M.W. die Atomwärme bzw. Molekularwärme.

Aluminium.

Käuflicher Metallstab, passend abgedreht.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-190,4	„	-81,8	12,21	1,797	0,1470	3,98
-189,8	„	-83,1	„	1,786	0,1461	3,96

Kupfer.

Abgedrehter käuflicher Kupferstab.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-189,8	„	-83,3	30,96	2,224	0,0720	4,57
-189,8	„	-82,9	„	2,222	0,0719	4,56
0	„	-77,0	„	2,709	0,0876	5,57
0	„	-76,2	„	2,721	0,0880	5,60

Zink.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-189,8	„	-82,4	24,86	1,963	0,0790	5,15
-189,8	„	-80,7	„	1,970	0,0793	5,17

Quecksilber.

a) Festes Quecksilber.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-42,1	„	-76,2	103,4	3,413	0,0330	6,60
-42,3	„	-77,3	„	3,391	0,0328	6,56
-41,1	„	-78,0	„	3,408	0,0329	6,58

b) Flüssiges Quecksilber.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-35,7	„	-3,3	91,5	3,064	0,0335	6,70
-35,4	„	-3,5	93,65	3,104	0,0334	6,68

c) Gesamteffekt für flüssiges und festes Quecksilber inkl. Schmelzwärme.

t_a	bis	t_e	g	Effekt	Effekt g	Schmelzw. pro g	Schmelzw. pro Atomgew.
0	„	-73,4	59,56	312,8 cal.	5,25	2,82	564
0	„	-74,0	„	314,9 „	5,29	2,84	568
0	„	-73,4	„	316,6 „	5,32	2,89	578
0	„	-73,2	46,12	244,6 „	5,30	2,87	574

Mittel 571

Die Schmelzwärme wurde berechnet unter Annahme des Schmelzpunktes bei $-38,7$; ¹⁾ Pollitzer fand ¹⁾ nach völlig verschiedener Methode 554,5 cal. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend, besonders wenn man erwägt, daß bei meiner

1) Vgl. F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911. p. 10.

Methode, bei der die Schmelzwärme als Differenz zwischen Gesamteffekt und spezifischer Wärme von festem und flüssigem Quecksilber bestimmt wird, die beiden letzteren Größen einen erheblichen Teil des Gesamteffektes ausmachen (ca. 50 Proz.), die Genauigkeit daher herabgesetzt wird.

Lithium.

Einige Stücke wurden von ihrer Kruste befreit, schnell in ein Silbergefäß mit gut eingepaßtem Deckel gebracht; auf dem Deckel waren zwei Silberröhrchen aufgesetzt, durch die sofort Wasserstoff eingeleitet wurde. Dann wurde gewogen, der Deckel und seine Ansatzröhrchen verlötet.

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	A.W.
-191,8	"	-80,1	0,801	0,421	0,526	3,64
-190,4	"	-80,1	"	0,413	0,516	3,58
0	"	-80,3	"	0,582	0,727	5,04
0	"	-78,4	"	0,598	0,746	5,17
0	"	-76,9	"	0,605	0,755	5,23
+ 18,6	"	-75,4	"	0,629	0,785	5,44

Natrium.

Aus einer Natriumpresse wurde mittelst eines hierzu angefertigten eisernen Einsatzstückes ein Natriumstab herausgedrückt, der genau in das Silbergefäß paßte, und in dem Silbergefäß aufgefangen. Das Silbergefäß wurde wie beim Lithium sofort mit dem Deckel verschlossen, mit Wasserstoff gefüllt, gewogen und verlötet.

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	A.W.
-190,1	"	-83,3	6,165	1,507	0,2443	5,62
-191,8	"	-83,2	"	1,494	0,2424	5,58
0	"	-78,1	"	1,682	0,273	6,28
0	"	-75,8	"	1,716	0,278	6,40

Kalium.

Ebenso wie Natrium behandelt.

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	A.W.
-191,1	"	-81,3	5,32	0,836	0,1571	6,15
-191,1	"	-79,1	"	0,832	0,1564	6,12
0	"	-78,6	"	0,892	0,1676	6,55
0	"	-76,9	"	0,881	0,1655	6,47

Bor,

amorph, „rein“ von Kahlbaum.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-190,4	„	-76,6	4,213	0,298	0,0708	0,779
-191,1	„	-80,0	„	0,297	0,0705	0,775
0	„	-77,9	„	0,689	0,1635	1,80
0	„	-77,0	„	0,701	0,1666	1,83
0	„	-75,0	„	0,714	0,1695	1,865
0	„	-75,7	„	0,717	0,1703	1,875

Acheson-Graphit.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-191,8	„	-79,3	14,50	0,828	0,0571	0,685
-191,1	„	-78,8	„	0,832	0,0574	0,689
0	„	-76,5	„	1,815	0,1251	1,501
0	„	-76,5	„	1,819	0,1254	1,505
0	„	-74,6	„	1,828	0,1260	1,512
- 80,2	„	- 3,9	„	1,796	0,1239	1,487
- 79,7	„	- 3,6	„	1,793	0,1236	1,482

Diamant.

Hr. Hofjuwelier Marcus stellte in entgegenkommendster Weise die erforderliche Menge in Form schöner klarer Steine für diese Messungen zur Verfügung.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-79,7	„	-3,0	17,61	1,263	0,0717	0,861
-78,9	„	-3,2	„	1,272	0,0722	0,866

Brom (fest).

In dünnwandigem Glasröhrchen eingeschlossen.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	A.W.
-191,1	„	-81,2	15,21	1,069	0,0703	5,61
-190,4	„	-80,9	„	1,073	0,0706	5,64

Natriumfluorid.

Sämtliche Alkalihalogenide wurden durch Schmelzen oder hohes Erhitzen sorgfältig getrocknet bzw. vom Dekrepitierwasser befreit.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-191,5	"	-82,7	10,25	1,779	0,1737	7,30
-190,4	"	-82,2	"	1,788	0,1742	7,32
0	"	-75,3	"	2,548	0,2486	10,44
0	"	-75,1	"	2,542	0,2480	10,42

Natriumchlorid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-188,4	"	-80,6	9,03	1,508	0,1670	9,76
-187,7	"	-81,4	"	1,498	0,1658	9,70
0	"	-75,8	"	1,779	0,1970	11,52
0	"	-74,5	"	1,780	0,1971	11,52

Natriumbromid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-192,4	"	-81,6	12,23	1,237	0,1010	10,39
-190,4	"	-82,3	"	1,245	0,1018	10,48
0	"	-75,8	"	1,438	0,1172	12,06
0	"	-77,0	"	1,429	0,1168	12,02

Natriumjodid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-192,4	"	-82,5	15,39	1,126	0,0733	10,99
-191,8	"	-81,1	"	1,139	0,0741	11,11
-191,1	"	-80,3	"	1,149	0,0747	11,20
0	"	-78,8	"	1,240	0,0807	12,10
0	"	-75,0	"	1,255	0,0816	12,23
0	"	-78,3	"	1,239	0,0806	12,08

Kaliumfluorid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-191,1	"	-82,4	10,85	1,687	0,1555	9,03
-192,0	"	-81,2	"	1,695	0,1562	9,08
0	"	-77	"	2,087	0,1924	11,18
0	"	-75,8	"	2,099	0,1935	11,24

Kaliumchlorid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-191,8	"	-81,1	9,68	1,364	0,1409	10,49
-191,1	"	-80,5	"	1,365	0,1410	10,50
-192,4	"	-81,8	9,32	1,314	0,1410	10,50
0	"	-76,7	9,32	1,473	0,1582	11,78
0	"	-76,4	"	1,471	0,1580	11,77

Kaliumbromid.

t_a	bis	t_b	g	W.K.	c	M.W.
-191,1	„	-82,1	12,33	1,121	0,0909	10,82
-190,4	„	-82,0	„	1,124	0,0912	10,85
0	„	-77,2	„	1,269	0,1028	12,24
0	„	-77,8	„	1,261	0,1022	12,16

Kaliumjodid.

t_a	bis	t_b	g	W.K.	c	M.W.
-188,4	„	-78,8	15,27	1,031	0,0675	11,21
-192,4	„	-81,9	„	1,020	0,0668	11,09
-192,1	„	-79,5	„	1,033	0,0676	11,22
0	„	-78,1	„	1,121	0,0734	12,19
0	„	-76,0	„	1,124	0,0736	12,22

Calciumfluorid.

Fein zerriebener Flußspat.

t_a	bis	t_b	g	W.K.	c	M.W.
-190,4	„	-83,2	14,19	1,760	0,1240	9,68
-189,1	„	-83,9	„	1,761	0,1241	9,69
0	„	-73,9	„	2,696	0,190	14,84
0	„	-73,6	„	2,706	0,1907	14,89
0	„	-72,3	„	2,723	0,1919	14,99

Calciumoxyd.

Bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

t_a	bis	t_b	g	W.K.	c	M.W.
-189,5	„	-81,4	7,184	0,711	0,990	5,55
-188,4	„	-78,8	„	0,721	0,1004	5,63
-187,7	„	-79,1	„	0,727	0,1012	5,68
0	„	-77,9	„	1,151	0,1602	8,99
0	„	-77,8	„	1,145	0,1594	8,94

Calciumkarbonat.

t_a	bis	t_b	g	W.K.	c	M.W.
-191,1	„	-81,3	8,47	1,013	0,1196	11,97
-191,1	„	-81,0	„	1,014	0,1197	11,98
-191,4	„	-81,5	7,72	0,941	0,1219	12,20
0	„	-78,0	8,47	1,459	0,1723	17,25
0	„	-77,3	„	1,462	0,1726	17,28
0	„	-78,8	7,72	1,325	0,1716	17,18

Calciumhydroxyd.

Das Hydrat wurde gewonnen durch Versetzen von reinem Calciumoxyd mit Wasser in geringem Überschuß, wobei ein Teil des Wassers verdampfte durch die frei werdende Bildungswärme. Die Substanz wurde im Vakuumexsikkator von adhärerendem Wasser befreit. Aus der Gewichtszunahme ergab sich die Molekulargröße $\text{CaO} \cdot 0,897 \text{ H}_2\text{O}$, welche durch eine Kontrollanalyse bestätigt wurde. Bei allen Wägungen stand der Platintiegel, der die Substanz enthält, in einem großen geschlossenen Wägegias, um Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft zu vermeiden.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W. ¹⁾
-191,1	"	-81,3	5,43	0,807	0,1486	11,30
-191,1	"	-79,4	"	0,804	0,1481	
0	"	-77,6	"	1,245	0,2293	17,53
0	"	-78,9	"	1,255	0,2311	
0	"	-77,4	"	1,253	0,2308	
+19,4	"	-72,7	"	1,307	0,2407	18,41
+17,6	"	-73,2	"	1,327	0,2444	
+17,0	"	-73,3	"	1,311	0,2414	

Silberjodid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-191,1	"	-81,6	17,24	0,841	0,0488	11,46
-189,8	"	-81,6	"	0,831	0,0483	11,34
0	"	-77,4	"	0,917	0,0532	12,49
0	"	-77,9	"	0,921	0,0534	12,54

Bleijodid.

t_a	bis	t_e	g	W.K.	c	M.W.
-191,8	"	-82,7	16,55	0,611	0,0369	17,01
-189,8	"	-78,8	"	0,619	0,0374	17,24
0	"	-77,9	"	0,668	0,0404	18,62
0	"	-75,1	"	0,677	0,0409	18,85

1) Auf das volle Hydrat umgerechnet.

Quarz.

a) Amorpher Quarz (Glas).

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	M.W.
-193,4	„	-79,1	13,27	1,170	0,0882	5,32
-193,7	„	-78,8	„	1,171	0,0883	5,32
-193,4	„	-79,2	„	1,163	0,0876	5,28
-192,0	„	-79,8	„	1,174	0,0885	5,34
0	„	-76,3	„	1,950	0,1469	8,86
0	„	-76,1	„	1,953	0,1472	8,88
0	„	-76,4	„	1,952	0,1471	8,88

b) Bergkristall.

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	M.W.
-193,7	„	-78,8	9,47	0,828	0,0874	5,27
-194,1	„	-78,5	„	0,831	0,0877	5,29
-191,8	„	-80,0	„	0,832	0,0878	5,29
-191,8	„	-79,0	„	0,838	0,0885	5,34
0	„	-77,3	„	1,380	0,1457	8,79
0	„	-77,6	„	1,388	0,1466	8,84
0	„	-77,2	„	1,383	0,1461	8,81

Schwefelkohlenstoff, flüssig.

t_a	bis	t_s	g	W.K.	c	M.W.
0	„	-77,9	5,18	1,223	0,2361	17,98
0	„	-76,0	„	1,229	0,2371	18,05
0	„	-74,7	„	1,226	0,2367	18,02
0	„	-75,8	„	1,224	0,2363	17,99
+18,2	„	-73,8	„	1,230	0,2375	18,08
+17,3	„	-73,6	„	1,230	0,2375	18,08

Verdampfungswärme des Schwefelkohlenstoffs.

Als Beleg dafür, daß der Apparat auch zu anderen thermochemischen Messungen geeignet ist, möge die damit aus-

geführte Bestimmung der Verdampfungswärme des Schwefelkohlenstoffs mitgeteilt werden. Die zu verdampfende Substanz befand sich in einem Kupfergefäß, dessen Form aus Fig. 5 zu ersehen ist. Dieses paßte genau in das Kalorimeter. Um zu verhüten, daß die Dämpfe das Kalorimeter unter dessen Temperatur abgekühlt verließen, war das Kupfergefäß mit Kupferdrahtnetz ausgefüllt. Zur Messung wurde die Substanz eingefüllt, das Gefäß mit einer Gummikappe verschlossen, gewogen und dann verschlossen in das Kalorimeter eingeführt. Wenn sich die Temperatur ausgeglichen hatte, wurde das Gefäß auf einen Moment herausgezogen und die Gummikappe entfernt. Dann wurde ein gut schließender Gummistopfen, durch welchen ein Glasrohr führte, auf das Kalorimeter aufgesetzt und die zu verdampfende Flüssigkeit mit einem Wasserstrahlgebläse abgesaugt.



Fig. 5.

Die Messungsergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten. Es bedeutet g die angewandte Substanzmenge, t die Mitteltemperatur, ϑ die Temperaturerniedrigung, K den Gesamtwasserwert der Versuchsanordnung, E den beobachteten Effekt in Kalorien, l die Verdampfungswärme pro Gramm, und λ die molekulare Verdampfungswärme. Der Gesamtwasserwert K setzt sich zusammen aus 1. der Wärmekapazität des Kupferkalorimeters, die wie üblich durch Eichung mit Wasser ermittelt wurde, und zwar zu 37,22; 2. dem Wärmeinhalt des die Substanz enthaltenden Kupfergefäßes, die sich aus seinem Gewicht 34,05 g und der spezifischen Wärme des Kupfers 0,0916 zu 3,12 ergab, und 3. aus der Hälfte des Wärmeinhaltes der verdampfenden Substanz (spezifische Wärme von $\text{CS}_2 = 0,240$).

g	t	ϑ	K	E	l	λ
0,936	14,7°	2,01	40,45	81,3	86,9	6617
1,550	13,6	3,302	40,52	133,8	86,32	6572
1,670	14,0	3,60	40,54	145,9	87,39	6654
Im Mittel	14,1°				87,87	6614

Die molekulare Verdampfungswärme wurde also zu 6614 cal. bei 14,1° gefunden.

Zusammenstellung der Mittelwerte.

Die sich aus diesen Versuchen ergebenden Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierin sind auch die Mittelwerte meiner früheren Messungen aufgenommen.¹⁾ Diese sind durch einen Stern (*) kenntlich gemacht.

Substanz	Temperatur-intervall	Spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekular-wärme
Al	—190,1 bis —82,5	0,1466	3,97
* Cu	—76,0 „ —1,2	0,1962	5,32
	—189,8 „ —83,1	0,0720	4,57
	0 „ —76,6	0,0878	5,59
* Pb	—76,8 „ —3,0	0,0303	6,22
Zn	—189,8 „ —81,6	0,0792	5,16
* Hg fest	—76,3 „ —2,0	0,0906	5,92
Hg flüssig . . .	—41,8 „ —77,2	0,0829	6,58
	—35,6 „ —3,4	0,0334	6,68
	Schmelzwärme bei —38,7 }	2,855	571
Li	—191,1 bis —80,1	0,521	3,61
	0 „ —78,5	0,595	5,15
	+ 18,6 „ —75,4	0,629	5,44
Na	—191,0 „ —83,3	0,2433	5,60
	0 „ —77,0	0,276	6,34
K	—191,1 „ —80,2	0,1568	6,14
	0 „ —77,8	0,1666	6,51
B	—190,8 „ —78,3	0,0707	0,778
	0 „ —76,4	0,1677	1,843
Achesongraphit .	—191,5 „ —79,1	0,0573	0,688
	0 „ —75,9	0,1255	1,506
	—80,0 „ —3,8	0,1238	1,485

1) F. Koref, Berliner Sitzungsber. 1910. p. 260.

Substanz	Temperatur- intervall	Spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekular- wärme
Diamant . . .	— 79,3 bis — 3,1	0,0720	0,864
Br (fest) . . .	— 190,8 „ — 81,1	0,0705	5,63
*J	+ 47,0 „ + 1,8	0,0524	6,64
	— 76,4 „ — 0,5	0,0516	6,364
	— 189,0 „ — 6,1	0,04669	5,92
*S rhomb. . . .	+ 46,5 „ + 1,7	0,1705	5,47
	0 „ — 76,9	0,1537	4,93
	— 189,5 „ — 80,7	0,1131	3,63
*S monoklin . .	+ 43,4 „ + 1,9	0,1794	5,75
	0 „ — 76,2	0,1612	5,17
	— 189,0 „ — 80,1	0,1187	3,80
NaF	— 191,0 „ — 82,5	0,1740	7,31
	0 „ — 75,2	0,2483	10,43
NaCl	— 188,1 „ — 81,0	0,1664	9,73
	0 „ — 75,2	0,1971	11,52
NaBr	— 191,4 „ — 82,0	0,1014	10,44
	0 „ — 76,4	0,1170	12,04
NaJ	— 191,8 „ — 81,3	0,0740	11,10
	0 „ — 77,4	0,0810	12,14
KF	— 191,6 „ — 81,8	0,1559	9,06
	0 „ — 76,4	0,1930	11,21
KCl	— 191,7 „ — 81,1	0,1410	10,50
	0 „ — 76,6	0,1581	11,78
KBr	— 190,8 „ — 82,1	0,0911	10,84
	0 „ — 77,5	0,1025	12,20
KJ	— 191,0 „ — 80,1	0,873	11,17
	0 „ — 77,1	0,735	12,21
CaF ₂	— 189,8 „ — 83,6	0,1241	9,69
	0 „ — 78,3	0,1909	14,90
CaO	— 188,5 „ — 79,7	0,1002	5,62
	0 „ — 77,9	0,1598	8,97
CaCO ₃	— 191,2 „ — 81,3	0,1204	12,05
	0 „ — 78,0	0,1722	17,24
Ca(OH) ₂ ¹⁾ . .	— 191,1 „ — 80,4	0,1510	11,30
	0 „ — 78,0	0,2444	17,53
	+ 18,0 „ — 73,1	0,2461	18,41

1) Auf dieses Molekül umgerechnet.

Substanz	Temperatur- intervall	Spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekular- wärme
AgJ	-191,5 bis -81,6	0,0486	11,40
	0 „ -77,7	0,0533	12,52
PbJ ₂	-190,8 „ -80,8	0,0407	18,74
* Eis	-76,9 „ -2,9	0,4329	7,80
	-15,8 „ -75,9	0,4170	7,515
	-189,5 „ -81,7	0,2658	4,79
* Fe(Cn) ₆ Ky · 3 H ₂ O .	0 „ -76,5	0,2533	107,1
	-188,7 „ -8,1	0,2046	86,5
* Fe(CN) ₆ K ₄ . . .	0 „ -77,0	0,1932	71,2
	-190,8 „ -80,7	0,1400	51,5
* C ₃ O ₄ H ₂ · 2 H ₂ O . .	0 „ -75,2	0,2969	37,89
	-190,6 „ -81,9	0,1975	24,91
* C ₂ O ₄ H ₂	0 „ -75,8	0,2263	20,89
	-189,0 „ -81,9	0,1580	14,22
* Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O .	0 „ -74,5	0,3542	127,0
do. ¹⁾	0 „ -75,3	0,3527	126,4
* Na ₂ HPO ₄ · 7 H ₂ O ¹⁾	0 „ -75,3	0,3095	83,1
* CuSO ₄	0 „ -77,1	0,1302	20,78
	-188,7 „ -80,2	0,0882	14,08
* CuSO ₄ · H ₂ O . . .	0 „ -77,5	0,1535	27,28
	-189 „ -79,7	0,1026	18,24
SiO ₂ (Quarzamorph)	-193,1 „ -79,2	0,0882	5,32
	0 „ -76,3	0,1471	8,87
SiO ₂ (Bergkristall)	-192,9 „ -79,1	0,0879	5,30
	0 „ -77,4	0,1461	8,81
CS ₂ (flüssig) . . .	0 „ -76,1	0,2366	18,01
	+17,8 „ -73,7	0,2375	18,08
* Benzophenon krist.	+40,6 „ +3,0	0,3051	55,6
	+19,3 „ +1,3	0,2826	51,46
	-76,6 „ -1,2	0,2300	41,9
	-190,3 „ -82,1	0,1514	27,58
* Benzophenon flüss.	+40,2 „ +3,4	0,3825	69,7
	+18,7 „ +1,5	0,3684	67,1
	-191,6 „ -81,7	0,1526	27,8
* Betol krist. . . .	+76,8 „ +19,3	0,2962	78,20
	+64,6 „ +17,5	0,2831	74,74
	0 „ -76,2	0,2163	57,10
	-190,4 „ -81,1	0,1414	37,36

1) Auf dieses Molekül umgerechnet.

Substanz	Temperatur- intervall	Spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekular- wärme
*Beton flüssig . .	+ 87,4 bis +19,4	0,3722	98,26
	+ 75 „ +20,7	0,3638	96,04
	+ 63,3 „ +19,2	0,3553	93,80
	0 „ +75,2	0,2495	65,87
	-190,4 „ -81,1	0,1445	38,15
Glas	+ 31 „ + 1,5	0,1895	—
	- 76,8 „ - 3,3	0,1623	—
Paraffin	+ 29,2 „ + 1,5	0,775	—
	+ 18,4 „ + 1,4	0,532	—
	- 76,4 „ - 1,5	0,372	—

Diskussion der Ergebnisse.

Zur Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes ist die Kenntnis des gesamten Verlaufes der spezifischen Wärme erforderlich. Hier leistet uns nun die Anwendung der Planck-Einsteinschen Theorie von den Energiequanten wertvolle Dienste, insofern als sie uns eine rationelle Funktion für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur an die Hand gibt. In der von Nernst und Lindemann¹⁾ modifizierten Form lautet die Formel für die wahre Atomwärme

$$A.W. = \frac{3}{2} R \left(\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right) + a T^{3/2},$$

und für die mittlere Atomwärme

$$(A.W.)_m = \frac{3R}{2(T_1 - T_2)} \left[\frac{\frac{\beta \nu}{T_1}}{e^{\frac{\beta \nu}{T_1}} - 1} + \frac{\frac{\beta \nu}{2T_1}}{e^{\frac{\beta \nu}{2T_1}} - 1} - \frac{\frac{\beta \nu}{T_2}}{e^{\frac{\beta \nu}{T_2}} - 1} - \frac{\frac{\beta \nu}{2T_2}}{e^{\frac{\beta \nu}{2T_2}} - 1} \right] + \frac{2}{5} \frac{a}{T_1 - T_2} (T_1^{5/2} - T_2^{5/2}).$$

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Berl. Sitzungsber. 1911. p. 494.

Hierin bedeutet

- R die Gaskonstante in cal. 1,985,
 T die absolute Temperatur,
 ν die Eigenfrequenz eines Atoms,
 β den Quotienten h/k des Planckschen Strahlungsgesetzes
 $= 4,865 \cdot 10^{-11}$,
 a eine für jede Substanz verschiedene Konstante.

Das Zusatzglied mit der individuellen Konstanten a trägt der Arbeit Rechnung, die bei der Wärmeausdehnung gegen die Kohäsionskräfte geleistet wird. Ohne dieses Glied liefert die Formel C_p , während C_v gemessen wurde. Es nimmt erst bei höheren Temperaturen in Rechnung kommende Beträge an. Für chemische Verbindungen ist die Funktion über die verschiedenen Frequenzen zu summieren.

Diese Formel vermittelt uns also die Kenntnis der Kurve des Gesamtverlaufes der spezifischen Wärme eines Körpers, wenn wir nur wenige Punkte kennen.

Über diese Verwendung der Formel als einer wertvollen Interpolationsformel hinaus ist es möglich, bei den Substanzen, deren Reststrahlen gemessen worden sind, die optisch gemessenen ν -Werte einzusetzen. Und andererseits ermöglicht es die Formel von Lindemann¹⁾

$$\nu = 2,80 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}$$

(T_s Schmelzpunkt, M Atomgewicht, V Atomvolumen), die ν -Werte für die Elemente aus Schmelzpunkt, Dichte und Atomgewicht abzuleiten.

Nun liefert die obige Atomwärmenformel für alle Substanzen bzw. für alle Frequenzen den Grenzwert $3R$ — und damit erklärt sie ja die Regel von Dulong und Petit und deren Ausnahmen. Diesem Grenzwert nähern sie sich alle asymptotisch und zwar, je nachdem ν klein oder groß ist, bei tieferer oder erst bei höherer Temperatur. Charakteristisch ist jedesmal die Gegend des *Aufbiegens der Kurve* (vgl. die Kurvenzeichnung von Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 274. 1911); orientiert sind wir daher über den Verlauf der

1) F. A. Lindemann, Physik. Zeitschr. 11. p. 609. 1910 u. Diss. 1911.

spezifischen Wärme nur dann, wenn wir einen oder mehrere Punkte der Kurve kennen, wo die Atomwärme noch erheblich von dem Wert $3R$ entfernt ist, also etwa 2 bis 4 beträgt.

Bei dem im obigen mitgeteilten umfangreichen experimentellen Material ist nun diese Forderung bei weitem nicht immer erfüllt. In diesen Fällen sind Messungen bei noch tieferen Temperaturen erforderlich. Diese Messungen hat Hr. Prof. Nernst nach einer anderen Methode ausgeführt und bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs ausgedehnt. Da diese Untersuchungen erst demnächst im Detail veröffentlicht werden, soll die ausführliche quantitative Verwertung des von mir gewonnenen Materials vorläufig zurückgestellt werden. Ich will mich im folgenden vorläufig auf eine qualitative Besprechung der Resultate beschränken und nur einige besonders markante Fälle herausgreifen.

1. Der Nernstsche Wärmesatz

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ für } T = 0$$

verlangt, da

$$\frac{dU}{dT} = c_a - c_e$$

(c_a und c_e spezifische Wärme der reagierenden und entstehenden Moleküle), daß die Differenz $c_a - c_e$ bei tiefer Temperatur nach Null konvergiert. Daß dies für die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel, für das Schmelzen des Benzophenons und Betols zutrifft, ist von Nernst¹⁾ unter Mitverwertung der oben mitgeteilten spezifischen Wärmen bereits gezeigt worden. Ebenda ist mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes für die Hydratation einiger kristallwasserhaltigen Salze ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) aus der bekannten Wärmetönung und den spezifischen Wärmen A berechnet und in guter Übereinstimmung mit den durch Dampfdruckmessung experimentell ermittelten Werten gefunden worden.

Auch für den Übergang von amorphem (unterkühltem) in kristallisierten Quarz zeigt es sich, daß dU/dT bei tiefer Temperatur sehr klein wird:

1) W. Nernst, Berl. Sitzungsber. 1910. p. 280.

T	$\frac{dU}{dT}$
137	$5,32 - 5,30 = 0,02$
235	$8,87 - 8,81 = 0,06$

2. Nach der oben angegebenen *Formel von Lindemann* wächst ν proportional mit der Quadratwurzel aus dem Schmelzpunkt und umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht, d. h. der starke Abfall der Atomwärme tritt bei um so höherer Temperatur ein, je kleiner das Molekulargewicht und je höher der Schmelzpunkt ist. Qualitativ wird diese Gesetzmäßigkeit deutlich illustriert, wenn man eine Gruppe von homologen Verbindungen ins Auge faßt. Im folgenden sind die mittleren Atomwärmen (gleich den halben Molekularwärmen) der Halogenide des Natriums und Kaliums zusammengestellt:

Substanz	M.W. 2	
	82—193	197—273
NaF	3,66	5,22
NaCl	4,87	5,76
NaBr	5,22	6,02
NaJ	5,55	6,07

Substanz	M.W. 2	
	82—193	197—273
KF	4,53	5,61
KCl	5,25	5,89
KBr	5,42	6,10
KJ	5,59	6,11

Man sieht einerseits, daß der Abfall der spezifischen Wärme in beiden Tabellen vom Fluor zum Jod geringer wird, und andererseits, wie der Abfall des Natriumhalogenids jedesmal größer ist als des gleichen Kaliumhalogenids.

Nun wollen wir die Atomwärmen der gemessenen Elemente, soweit ihr Wert genügend abfällt, vergleichen mit den Zahlen,

die sich aus den nach der Lindemannschen Formel berechneten ν -Werten ergeben.

Substanz	Atomgewicht	Schmelzpunkt	Dichte	ν ber. 10^{-12}	Temp. Intervall	A.W. ber. ¹⁾	A.W. gef.
Li	7,0	459	0,59	9,95	92—192 193—273 198—292	3,34 4,81 4,91	3,61 5,15 5,44
Na	23,05	371	0,98	3,94	82—190	5,3	5,6
B	11,0	>3000	2,5	>28,28	82—195	0,58	0,778
					197—273	1,837	1,813
Br	80,0	266	3,15	1,73	82—192	5,79	5,63

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Da bei den berechneten Werten die Ausdehnungsarbeit nicht berücksichtigt wurde, so sind die gefundenen Zahlen durchweg größer als die berechneten.

Für Zink, Aluminium, Kupfer, Graphit und Diamant ist die gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten ν -Werte von Nernst bereits gezeigt worden.²⁾

3. Es bleibt uns nun noch übrig, die aus optisch gemessenen ν -Werten sich ergebenden spezifischen Wärmen mit den gefundenen zu vergleichen. Dies geschieht in der folgenden Zusammenstellung, in welcher unter λ die von Rubens und seinen Mitarbeitern³⁾ bestimmten Reststrahlen angegeben sind.

Substanz	λ	T	M.W. ber. ⁴⁾	M.W. gef.
NaCl	$\lambda_1 = 53,6 \mu$ $\lambda_2 = 46,9$	85—192	9,32	9,73
"		198—273	10,98	11,52

1) Ohne Berücksichtigung der Ausdehnungsarbeit.

2) W. Nernst, Berliner Sitzungsber. 1911. p. 311.

3) H. Rubens u. H. Hollnagel, Berliner Sitzungsber. 1910. p. 52.

4) Ohne Berücksichtigung der Ausdehnungsarbeit. In einer demnächst in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheinenden Arbeit haben Nernst und Lindemann den Unterschied zwischen C_p und C_v aus Wärmeausdehnung und Kompressibilität berechnet. Nach Vornahme dieser Korrektur wird die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten vollkommen.

Substanz	λ	T	M.W. ber. ¹⁾	M.W. gef.
KCl	$\lambda_1 = 62,0$ $\lambda_2 = 70,9$	81—192	10,23	10,50
„		196—273	11,38	11,52
KBr	$\lambda_1 = 86,5$ $\lambda_2 = 75,6$	82—191	10,80	10,84
KJ	$\lambda_1 = \lambda_2 = 96,7 \mu$	82—193	10,98	11,17
CaF ₂	$\lambda_1 = \lambda_2 = 24,0$ $\lambda_3 = 31,6 \mu$	83—189	8,95	9,69
		200—273	13,7	14,9
CaCO ₃ ²⁾	$\lambda_1 = 6,67 \mu$ $\lambda_2 = 11,4$ $\lambda_3 = 29,4$ $\lambda_4 = 93,5$ $\lambda_5 = 110,8$	82—192	15,34	12,05
		195—273	19,13	17,24
SiO ₂	$\lambda_1 = 8,5$ $\lambda_2 = 9,62$ $\lambda_3 = 20,75$	80—194	2,80	5,30
		196—273	6,65	8,81

Bei den binären Salzen ist die Übereinstimmung sehr gut. Auch hier sind die gefundenen Werte etwas größer als die berechneten, da bei den berechneten die Ausdehnungsarbeit nicht berücksichtigt wurde. Befriedigend auch bei CaF₂, das unter der Annahme berechnet wurde, daß die Absorptionsbande bei $\lambda = 24,0 \mu$ dem F- und die bei $\lambda = 31,6 \mu$ dem Ca-Atom entspricht. Bei Kalkspat und Quarz hingegen ist keine Übereinstimmung vorhanden und konnte auch nicht erwartet werden. Bei diesen Körpern entsprechen die beobachteten Absorptionsbanden offenbar nicht ausschließlich denjenigen Frequenzen, die den Verlauf der Atomwärme wiedergeben, sondern wir haben, dem komplizierten Bau dieser Molekelarten entsprechend, auch noch Schwingungen unelektrischer Gebilde anzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Kalorimeter beschrieben, das in bequemer und einfacher Weise gestattet, spezifische Wärmen auch bei tiefer Temperatur zu messen.

1) Ohne Berücksichtigung der Ausdehnungsarbeit.

2) H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 102. 1911.

2. Mit dem Kalorimeter wurde für eine große Anzahl von Körpern die spezifische Wärme bis zu tiefer Temperatur (tiefste Temperatur: Mitteltemperatur zwischen flüssiger Luft und fester Kohlensäure) ermittelt. Die beobachteten Mittelwerte sind in der Tabelle p. 64—67 zusammengestellt.

3. Das Kupferkalorimeter ist auch für andere thermochemische Messungen geeignet. Es wurde damit die Verdampfungswärme des Schwefelkohlenstoffs zu 6614 cal. bestimmt.

4. Die Versuchsergebnisse wurden diskutiert vom Standpunkt des Nernstschen Wärmesatzes und der auf die spezifische Wärme angewandten Planck-Einsteinschen Theorie der Energiequanten in der von Nernst und Lindemann modifizierten Form.

Es sei mir am Schluß gestattet, Hrn. Prof. Nernst für sein förderndes Interesse an der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 8. Juli 1911.)

**4. Neuere Untersuchungen
über den Resonanzverlauf abgestimmter
Klangkörper;
von R. Hartmann-Kempf.**

a) **Frei schwingende und stark gedämpfte elastische Körper.**

Die in diesen Annalen 13. 1904 auf p. 125—162 und p. 271—288 veröffentlichten Ergebnisse der Untersuchungen über zungenförmige Klangkörper¹⁾ haben durch eine Anzahl für die praktische Durchbildung des elektroakustischen Resonanzsystems zu Frequenzmessern weiterhin notwendig gewordene Einzelversuche im wesentlichen ihre Bestätigung gefunden, so daß sich vorliegende Betrachtungen ohne weiteres an die damaligen Resultate anschließen lassen.

Die Dämpfungserscheinungen an solchen schwingenden Stahllängen infolge von oszillierenden und permanenten Kraftlinienfeldern wurden damals zwar theoretisch in ihren Grundverhältnissen richtig erkannt, allein die hohen Ansprüche, die man an die Genauigkeit der Frequenzmesser mit skalenartiger Abstimmung im Laufe der Zeit stellte, verlangten eingehende praktische Versuche, um eine tunlichst große Unabhängigkeit der Resonanzstelle von der Amplitude, also von der Stärke der Erregung zu erreichen: oder, mit den Fachausdrücken der Elektrotechnik; um auch bei größeren Spannungsschwankungen das Schwingungsbild stets am nämlichen Zifferwert der Skala zu erhalten.

Es hatte sich nun bereits gezeigt, daß es keinerlei elastische Körper von absolut konstanter Eigenschwingungszahl gibt. Alle derartigen Klangkörper verändern ihre Tonhöhe

1) Auszug aus: R. Hartmann-Kempf, „Über den Einfluß der Amplitude auf Tonhöhe und Dekrement von Stimmgabeln und zungenförmigen Stahlfedern“, Dissert. Würzburg 1902.

mit der Amplitude. Massive Stimmgabeln werden mit zunehmender Schwingungsweite etwas tiefer, und zwar in einer stetig zunehmenden Weise. Man kann ihre Tonhöhe nur für kleine durch Anschlagen hervorrufbare Schwingungen als konstant ansehen. In einer viel stärkeren und im voraus nicht zu mutmaßenden Weise prägt sich die Abhängigkeit von der Amplitude bei einseitig eingespannten Federbändern, sogenannten Zungen, aus. Bereits für die frei abklingende, nur durch den Luftwiderstand gedämpfte Zunge ergibt sich eine Kurve mit mindestens einem Umkehrpunkt. Kommen nun noch starke Dämpfungen, namentlich durch Wirbelströme hinzu, so kann der Kurvenverlauf mehrere Umkehrpunkte, Maxima und Minima, zeigen. Obwohl man (z. B. aus dem Kurvenblatt XXX der genannten Dissertation) gesehen hat, daß das Resonanzmaximum noch weit mehr nach der Tiefe verschoben wird als es auf Grund theoretischer Berechnung unter Berücksichtigung der aus Deformation und Dämpfung resultierenden Eigentonhöhe hervorgehen sollte, so läßt sich doch nicht genau vorher sagen, bei welcher bestimmten Frequenz eine Zunge ihr Resonanzmaximum erreichen wird. Einzig der Versuch kann da entscheiden. Aber die eine Voraussage hat Anspruch auf große Wahrscheinlichkeit, nämlich: daß ein zusätzlicher Betrag von Dämpfung imstande ist, den tonerhöhenden Einfluß der Deformation in einer für den idealen (d. h. in einer möglichst symmetrischen Kurve darstellbaren) Resonanzverlauf der erzwungenen Schwingungen günstigen Weise zu kompensieren. Mitunter — und zwar je nach den Dimensionen einer Zunge — kann das Resonanzmaximum einer durch mechanische Erschütterung der Wurzel erregten, also nur durch Luftwiderstand gedämpften Zunge stärkere Verschiebungen erleiden, als dasjenige einer gleichen Zunge, die von einem ihr gegenüberstehenden Wechselstrommagneten in Schwingung versetzt wird und gleichzeitig durch die von seinem Kraftlinienfelde ausgehenden Wirbelströme eine geringe zusätzliche Dämpfung erhält. Bei den auf mechanischer Erschütterung beruhenden Resonanzapparaten der Technik werden schon aus diesem Grunde vorteilhafterweise nur schwache Zungen verwandt, deren Schwingungsenergie im Verhältnis zu dem Luftwiderstand so gering ist, daß die Luftdämpfung ausreicht, um der

Erhöhung des Eigentones vertiefend entgegenzuwirken. Die für das folgende Experiment benutzte Zunge ist im Gegensatz zu den seinerzeit verwendeten Stahlzungen nur durch indirekte Erschütterung in Resonanz gebracht. Hinsichtlich ihrer Dimension ist sie von mittlerer Stärke; an sich bedeutend stärker als in den Resonanz-Frequenzmessern aber wiederum wesentlich schwächer als die Zungenfedern, welchen ihrerseits wieder die Verrichtung einer mechanischen Funktion (z. B. das Betätigen von starken Relaiskontakten) zugemutet werden soll. Starke Zungen eignen sich aber überhaupt nicht zur indirekten (durch Erschütterung erfolgenden) Erregung, wie später gezeigt werden soll.

Wir untersuchen zunächst den Resonanzverlauf einer solchen Zunge von mittlerer Stärke. Die Resonanzkurven der Fig. 1 bringen zwar nichts Unerwartetes gegenüber den früheren

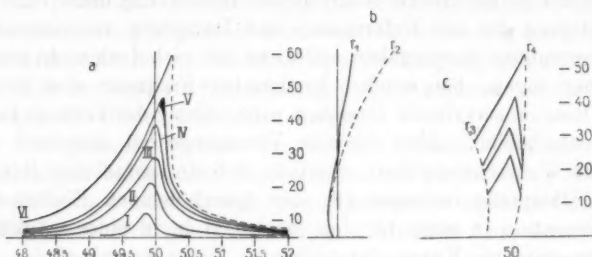


Fig. 1.

Feststellungen (vgl. die Kurvenblätter XXX und XXXI auf Taf. VI des Auszugs in Ann. d. Phys. 13. 1904) bilden aber eine hübsche Ergänzung hierzu.

Der Versuchsapparat wurde gleich in eine übersichtliche, aus Fig. 2 und 3 hervorgehende Form gebracht, welche sich zur Wiederholung und Vorführung für die theoretische Physik in mancher Hinsicht lehrreicher Versuche eignet. Die Zunge, welche ca. 50 ganze Eigenschwingungen ausführt, ist mit einer Gesamtbreite von etwa 36 mm (einschließlich Fähnchen) schwingend fotografiert. Sie besteht aus Federstahlband von ca. $50 \times 4 \times 0,3$ mm. Zur besseren Wahrnehmung des Schwingungsbildes trägt sie ein weißgestrichenes Blechfahnen

von 5×6 mm Schauffläche. Dementsprechend müssen die an der Vergleichsskala gemessenen Ausdehnungen jeweils um 5 mm gekürzt werden, um die tatsächliche Ausbiegung des freien Zungenendes zu ermitteln.

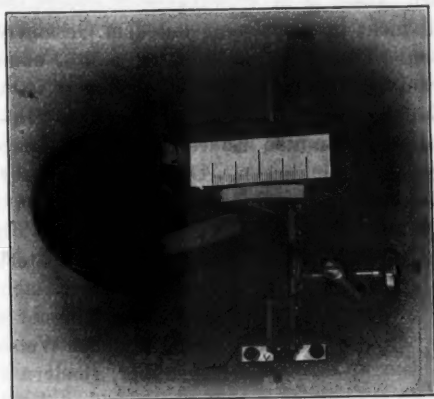


Fig. 2.

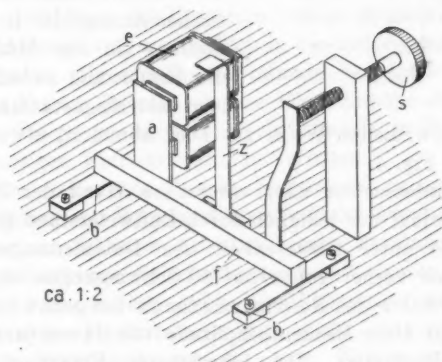


Fig. 3.

Die Zunge schwingt aus verschiedenen Gründen und im Gegensatz zu früheren Versuchsanordnungen, nicht direkt als Anker vor einem gegenüberstehenden Elektromagnet, sondern

sie wird indirekt (wie im Prinzip von Melde vorgeschlagen und später von Frahm in seinen bekannten Resonanztecho- metern benutzt), in Resonanzschwingungen versetzt. Hierzu dient ein polarisierter Elektromagnet in Hufeisenform e , der zunächst den Anker a in erzwungene Schwingungen versetzt, welche, weil nicht in Konsonanz mit dem Gesamtsystem, sehr klein bleiben. Der Anker endigt in eine Fußleiste f , die zwischen zwei Blattfedern b elastisch gelagert ist und welche auch die Zunge z trägt. Durch mechanisches Hin- und Her- bewegen des eingespannten Endes kommt die Zunge ebenfalls in erzwungene Schwingungen. Die Stellschraube s dient zur Regelung des Ankerabstandes vom Magneten.

Der kräftige permanente Hufeisenmagnet m Fig. 2 erteilt der Zunge eine zusätzliche Dämpfung. Aus späterhin ersicht- lichen Gründen steht er nicht

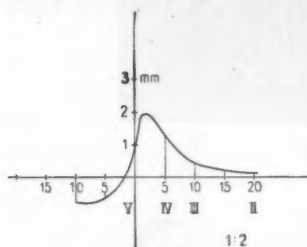


Fig. 4.

in der für Magnet und Anker bisher üblichen Weise der Zunge gegenüber, sondern so, daß die Zunge zwischen den beiden Pol- enden hindurchschlagen kann. Es entsteht daher ein magne- tischer Anzug, der je nach der Stellung (in der Abbildung ist die Entfernung zwischen Ruhe- lage und Magnetanfang 10 mm)

in einer verwickelten Weise zu- oder abnimmt, etwa im Sinne der Kurve Fig. 4.

Wir untersuchen aber vorerst an Hand der Fig. 1 den Resonanzverlauf der lediglich durch Luftwiderstand gedämpften Zunge, also unter Abwesenheit des Dämpfermagnets. Die Zunge wurde vorher genau auf 50 Schwingungen abgestimmt, d. h. sie erreichte das Resonanzmaximum bei genau 50 Erreger- perioden mit einer Maximalamplitude von 24 mm (unter Abzug der Fähnchenbreite). Bei schwächerer Erregung liegt die stärkste Resonanz bis zu 0,15 Schwingungen = 0,3 Proz. tiefer; bei einer sehr starken (für technische Resonanzapparate übrigens viel zu kräftigen) Erregung sehen wir das Maximum bei einer um die gleichen Beträge erhöhten Frequenz. Der vermutliche geometrische Ort der Resonanzmaxima bei sämtlichen Er-

regungsstärken ist durch die gesondert gezeichnete Linie r_1 Fig. 1b dargestellt.

Bei der Kurve V mit der zweitstärksten Erregung deutet die schwarze Fläche die Stelle an, woselbst die Resonanzschwingungen keinen eindeutigen Wert annehmen; das Schwingungsbild pendelt hin und her. Für alle anderen Erregungsstärken ließen sich nur eindeutige Resonanzamplituden ermitteln. Selbst bei der überstarken Erregung gemäß der obersten (nur teilweise ausgezogenen) Kurve VI kann für die absteigende Frequenz kein wesentlich anderer Verlauf ermittelt werden, wie bei ansteigender Frequenz. Allerdings hält die Maximalschwingungsweite von 55 mm bei ansteigender Frequenz ein wenig länger an, etwa bis zu dem Werte 52,3 Schwingungen, um dann in bekannter Weise den Sturz bis auf 15 mm zu erleiden.

In Fig. 1 sind die beiden Frequenzwerte oberhalb und unterhalb der normalen (50) herausgezeichnet, bei welchen die Resonanz die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht. Man erhält die Linien r_3 und r_4 , und es scheint, als wenn sich der theoretisch verlangte, stark vertiefende Einfluß noch in beiden Linien bewahrheiten wolle. Offenbar liegt eine ganz außerordentliche Erhöhung des Eigentons infolge der starken Durchbiegung der Zunge vor, mutmaßlich in der Größe gemäß Linie r_2 . Leider standen mir zurzeit die damals benutzten Versuchsaapparate nicht zu Gebote, um die Eigentonhöhe der frei abklingenden Zunge zu ermitteln; doch hoffe ich, in Bälde wieder über die nötigen Einrichtungen zu verfügen.

Die für vorliegende Zwecke hinreichend genaue Methode der Ermittlung von Resonanzkurven besteht in der Anwendung des bei meinen früheren Arbeiten bereits benutzten und eingehend beschriebenen Saitenunterbrechers¹⁾, dessen technische Durchbildung inzwischen noch vervollkommenet wurde. Der intermittierende Gleichstrom erregt einen sehr präzise abgestimmten Frequenzmesser mit zwei Reihen von Zungen (vgl. Fig. 5), deren obere Reihe von 48—52 Schwingungen (Unterbrechungsperioden) in halben Schwingungen abgestimmt ist, während das engere Meßbereich der unteren Reihe eine

1) R. Hartmann-Kempf, Ann. d. Phys. 13. p. 140. 1904.

noch einmal so feine Abstufung, also von $\frac{1}{4} : \frac{1}{4}$ Schwingungen aufweist. Die Ablesegenauigkeit für maximal eingestellte Resonanzschwingungen darf man mit Sicherheit auf mindestens $\frac{1}{20}$ Schwingung, also 0,1 Proz., annehmen, während die Zwischenwerte der unteren Reihe immerhin auf $\frac{1}{15} - \frac{1}{10} = 0,15 - 0,2$ Proz., genau abgelesen werden können.

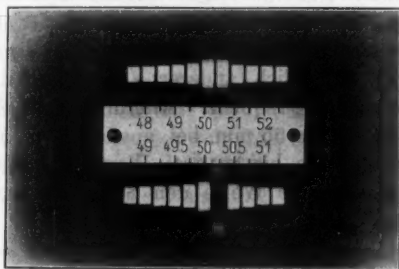


Fig. 5.

Die ungewöhnliche Bauweise dieses Frequenzmessers trägt der eigentümlichen Erscheinung Rechnung, daß die Abstimmung und das Ansprechen der Zungen genauer wird, wenn die Resonanzschwingungen eines Zungenkammes durch diejenigen eines gegenüberstehenden Kammes derart kompensiert werden, daß das gesamte, aus Magnet und Befestigungsplatte bestehende System keine seitlichen Erschütterungen ausführt, also ähnlich wie die Brücke einer Stimmgabel in Ruhe bleibt. Es soll weiter unten von derartigen gegenseitigen Beeinflussungen, z. B. von einer Zunge auf ihre Nachbarzunge, die Rede sein.

Die Resonanzkurven Fig. 1 der nur durch Luftwiderstand gedämpften Zunge zeigen, daß der Resonanzverlauf bei jeder Stärke der Erregung (Maximalamplitude) eindeutig vor sich geht, d. h. zu jeder Frequenz gehört bei bestimmter Erregungsstärke nur eine einzige Amplitude. Zwar will es in nächster Nähe der Konsonanz scheinen, als wenn die Amplitude zwischen zwei Werten hin- und herpendele, so daß eine stabile Einstellung kaum möglich ist. Das hat einerseits seinen Grund in dem plötzlichen starken Hineinwachsen in die vollen Resonanzschwingungen; andererseits können tatsächlich labile Gleich-

gewichtszustände eintreten, wenn sich der Konsonanzgrad ebenso schnell ändert, wie die Verstimmung durch Deformation und Dämpfung. Sofern nun diese Verstimmungen nicht proportional, sondern kräftiger auftreten, entstehen die merkwürdigen Fälle eines zweifachen, unterschiedlichen Resonanzverlaufs, je nachdem die Zunge bei steigender oder bei fallender Frequenz in Resonanzschwingungen versetzt wird. Auch dies hat sich bereits bei früheren Untersuchungen ergeben.

Auf Kurvenblatt XXXIV der genannten Dissertation (auch in den Ann. d. Phys. 13. 1904 enthalten) ist bereits ein solcher Grenzfall und zwar für ein ganz schwaches Federband veröffentlicht. Es dürfte von Interesse gewesen sein, diesen Versuch wiederholt zu haben, nicht nur um Bestätigung zu erhalten, sondern auch deshalb, weil die Unterlagen zu dem Versuch viel einfacher und in ihren Ursachen übersichtlicher sind. Bei den früheren Versuchen lieferte der Erregermagnet zugleich die dämpfenden Foucaultströme; hier aber dient dazu ein gesonderter permanenter Magnet, so daß man deutlich unterscheiden kann, welcher neu hinzukommende Einfluß diesem zuzuschreiben ist.

Die hierauf bezügliche Fig. 6 zeigt 5 Resonanzkurven, bezeichnet mit I—V. Jedesmal blieb die elektrische Erregung

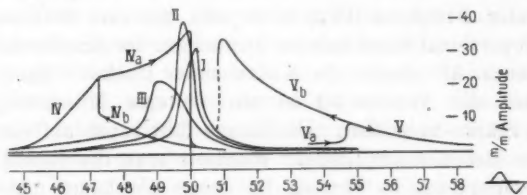


Fig. 6.

der Erschütterungsvorrichtung gleich stark, nämlich von einem solchen Betrag, daß die bei Abwesenheit des Dämpfermagnets schwingende Zunge ein Schwingungsbild von 36 mm (beiderseitig einschließlich 5 mm Fähnchenfläche gemessen) liefert. Die entsprechende Kurve I offenbart nichts Überraschendes. Dagegen zeigt Kurve II den Einfluß des Dämpfermagnets, der im Abstand von 20 mm von der Ruhelage steht. Er wirkt

auf die ruhende Zunge fast gar nicht; man kann eine Annäherung nur um 0,1 mm bemerken. Dagegen erleidet die in seinem Streufeld schwingende Zunge bereits eine merkliche Dämpfung, welche das Maximum in der Resonanzkurve zwar vertieft, aber ihr dafür einen sehr schönen symmetrischen Verlauf verleiht. Man sieht, daß zwischen den Kurven I und II eine Kurve von idealem Resonanzverlauf gedacht werden kann, wobei die zusätzliche Dämpfung den Eigenton ebensoviel vertieft, wie ihn die Deformation erhöht. Beachtenswert ist schon hier an Kurve II, das dank dieser Kompensation merklich — und zwar um mehr als $\frac{1}{4}$, — vergrößerte Resonanzmaximum.

In der Entfernung 10 mm, Kurve III, woselbst der Magnet die ruhende Zunge um 0,5 mm ausbiegt, überwiegt schon die Tonerniedrigung durch Dämpfung alle übrigen Verstimmungen. Die Resonanz vermag die kritische Amplitude von 27 mm weder bei steigender noch bei fallender Erregerfrequenz zu übersteigen. Die Konsonanzlage sinkt um 2% gegen die mittlere Tonhöhe der frei abklingenden Zunge, die man um etwa $\pm 0,2$ Schwingungen genau bei 50 anzunehmen hat. Aber auch dieser Resonanzverlauf bleibt immer noch eindeutig.

Ein zweifacher Resonanzverlauf spielt sich jedoch ab bei einer Annäherung des Dämpfermagnets an die Zunge bis auf 5 mm. Diese wird hierbei um etwa 1,8 mm abgebogen. Bei steigender Frequenz (IVa) sieht man bis zum Maximum ein fast proportional zunehmendes Anwachsen der Amplitude. Nur kurz nach 47 macht die Kurve einen Buckel. Nach Überschreiten des Wertes 50 ist ein weiteres Mitschwingen in dieser Stärke unhaltbar. Die Zunge fällt rapid auf eine ganz geringe Resonanzamplitude. Wechselt man die Richtung der Erregerfrequenz, so vermag die Zunge überhaupt nicht recht in Resonanz zu kommen; unter Bildung starker Schwebungen nähert sie sich einem Maximum bei 47,25, in das sie plötzlich hineinschießt. Zwischen den Amplituden 12 und 47 mm schwingt sie labil. Dieses Experiment bildet ein Gegenstück zu den Versuchen an stark gedämpften Stimmgabeln; vgl. deren plötzliches Abfallen bei sinkender Frequenz. (Dissert. des Verfassers bzw. Ann. d. Phys. 13. Taf. V und VII). Jedoch erfolgt im vorliegenden Fall der Absturz bei steigender Frequenz.

Eine Erklärung läßt sich finden, wenn auch keine präzise erschöpfende; denn wir werden sehen, daß neue Kräfte mit im Spiel sind, die bisher unbeachtet blieben und gerade durch dieses Experiment gefunden wurden.

Soweit die magnetische Dämpfung in Frage kommt, äußert sie sich in herkömmlicher Weise im Verlauf der Kurve IVb. Die Konsonanzlage wird stark heruntergedrückt, und zwar gleich um 5%. Sobald aber die Zunge an den dämpfenden Polen vorübergeschwungen ist, treten ganz neue Einflüsse auf. Um diese zu verstehen, muß man sich die Frage vorlegen, ob der permanente Magnet denn ausschließlich dämpft?

Die vorliegenden Versuche wurden nämlich zuerst mit anderem Aufbau gemacht. Der Magnet stand dabei in herkömmlicher Weise mit beiden Polen vor der Zunge, also gerade um 90° gegen seine in Fig. 2 abgebildete Stellung verdreht. Hierbei zieht er die Zunge als Anker viel stärker an und sie erfährt doch ohne Zweifel eine Verstärkung ihrer Richtkraft oder Spannkraft. Demgemäß müßte der Ton eigentlich höher werden. Da aber die Dämpfung in gleicher Weise wächst wie die Spannkraft, so ist es schwer, den wahren Sachverhalt zu ermitteln. Man müßte annehmen, daß die etwaige Tonerhöhung überreichlich durch die Vertiefung wieder erniedrigt wird.

Die Neugestaltung des experimentalen Aufbaues ermöglicht aber den Beweis zu erbringen, daß der Magnet die Eigenschwingungszahl nicht nur vertieft, sondern auch erhöht, letzteres unter Umständen sogar viel beträchtlicher, wie dies Kurve V der Fig. 6 lehrt. Hierbei stand der permanente Magnet mit seinen Polkanten gerade seitlich zu der Zunge; er lenkte diese also nach keiner Richtung hin ab. Ein Eigenton erscheint bei aufsteigender Frequenz an der Stelle 55, also um 10% erhöht. Bei absteigender Frequenz kommt die Zunge in so starke Resonanzschwingungen, daß der tonerhöhende Einfluß des Magnets nachläßt; aber er macht sich in dem Resonanzmaximum der Kurve Vb unverkennbar bemerklich. Wir haben tatsächlich den überraschenden Fall vor uns, daß die Eigenschwingungszahl durch die gleichen bisher bremsenden und vertiefenden Magnete erhöht werden kann. Es müßte daher auch prinzipiell die Möglichkeit gegeben werden, ein System

bei einer höheren Frequenz als bei seiner Eigenschwingung durch irgend eine Art von magnetischer Erregung in maximale Resonanz zu versetzen. Theorie und Erfahrung zeigten bisher nur das Gegenteil.

Die Versuchsanordnung unterscheidet sich insofern wesentlich von den anderen Arten der unmittelbaren Erregung einer Zunge durch ein pulsierendes Kraftlinienfeld, als der Kraftlinienzug des permanenten Magnets in der Ruhelage der Zunge gar nicht zur Geltung kommt, dagegen bei der schwingenden Zunge nach zwei Seiten wirkt, genau wie ein Gummiband. Er unterstützt also die Richtkraft ohne Federkraft der Zunge.

Demgegenüber wirkt der permanente Magnet bei den übrigen Stellungen zwar nur einseitig; da er jedoch die Zungenfeder ebenfalls spannt, mußte ihre Schwingungszahl eigentlich gesteigert werden. Ich habe noch durch eine andere Anordnung versucht, diese vermeintliche Tonhöhensteigerung festzustellen. Hierzu wurde ein starkes schwingendes System von 50 Schwingungen mit Hilfe zweier kurzer, durch einen Steg verbundener Federbänder hergestellt. Der Steg trägt einen aus Lamellen zusammengenieteten Eisenanker, der in kurzem Abstand von etwa 2 mm durch einen Wechselstromelektromagnet erregt wird. Letzterer besitzt Spulen mit zweifacher Wickelung, von denen die eine für Wechselstrom, die andere für Gleichstrom zur Bildung eines starken permanenten Feldes dient. Es wurde erhofft, daß die dämpfende Wirkung angesichts der Lamellierung kleiner ausfallen würde als die Tonerhöhung durch Vergrößerung der Federspannung. Diese Annahme bewahrheitete sich jedoch nicht. Vielmehr trat nur eine starke Vertiefung der Resonanzlage ein.

Dagegen war es möglich, diesen theoretisch vorausgesagten Fall der Erhöhung des Eigentons und damit der Resonanzkurve durch Zusatz einer elastischen aber ebenfalls nur nach einer Richtung hin wirkenden Kraft herbeizuführen. Drückt man mit dem Finger oder einem Radiergummi an das untere Ende der Feder, also dahin, wo auch die periodischen magnetischen Stöße angreifen, so kann man eine Tonerhöhung um 5–10% herbeiführen, so daß auch hier wieder das Resonanzmaximum, wiewohl absolut wesentlich verkleinert, in einer entsprechend erhöhten Lage auftritt.

Ein naheliegendes Analogon bildet folgender Versuch: Man belastet eine starke Feder mit einem Gewicht von etwa 0,5 kg, so daß Eigenschwingungen von etwa 3 in der Sekunde eintreten.

Die in einen Schraubstock nach oben in der Art eines Metronoms eingespannte Feder schwingt bekanntlich merklich langsamer, als die in entgegengesetzter Lage wie ein Uhrenpendel eingespannte Feder, da die Erdschwere das eine Mal verzögernd, das andere Mal beschleunigend wirkt. Verlegt man die Schwingungsebene horizontal zur Erde, so ist deren Einfluß aufgehoben. Die alsdann ermittelte Eigenschwingung muß man als die tatsächliche ansehen. Wie nun, wenn man diese Feder in der letztgenannten Lage um 90° verdreht, so daß sie in der Ruhelage (annähernd!) parallel zum Erdboden steht, aber in der senkrechten Ebene schwingt? In diesem Falle wirkt doch die Erdschwere auf die in ihrer Ruhelage wagerechte Zunge ebenfalls einseitig, so daß sie infolgedessen durchgebogen und stärker angespannt ist, genau wie ein permanenter Magnet einseitig wirkt. Tatsächlich ist auch die Eigenschwingung der freischwingenden ungedämpften Feder in letzterem Falle wesentlich erhöht. Man folgert daraus wohl mit Recht, daß eben nur der überwiegende dämpfende Einfluß des Magnetfeldes die Erhöhung völlig verschleiert.

Es wurde versucht, den Einfluß der Schwerkraft dadurch experimentell vorzuführen, daß eine starke Zunge in verschiedenen Lagen schwingen kann aber jeweils ihre Eigenschwingung unmittelbar durch Erschüttern eines Zungenkammes anzeigen sollte. Das Experiment ist aber nicht sehr anschaulich, weil sich die Verstimmung durch Lagenveränderung nur bei sehr tiefen Schwingungszahlen (4—8 per Sekunde) deutlich bemerkbar macht, woselbst aber die Erscheinung der Resonanz wiederum weniger exakt und gleichmäßig vor sich geht.

b) Gegenseitige Beeinflussung zwischen abgestimmten Zungen von eng benachbarter Schwingungszahl.

Es ist bekannt, daß zwei durch eine nachgiebige oder elastische Brücke verbundene Pendel von gleicher Schwingungszahl einander so beeinflussen, daß sie niemals zu gleicher Zeit das nämliche Schwingungsstadium durchmachen. Sofern eines

der Pendel angestoßen wird, setzt es das andere in Resonanzschwingung und wird rückwärts von diesem wieder beeinflusst, so daß beide eine Art Schwebung ausführen und es den Anschein hat, als sei eines der Systeme höher, das andere tiefer gestimmt, als es zuvor einzeln ermittelt wurde. Derartige Experimente gewinnen an Interesse, wenn man sie zur Erklärung der eigenartigen verstimmenden Rückwirkung zwischen der ausgesandten Energie und dem abgestimmten Stromkreis der Sendestation bei der drahtlosen Telegraphie heranzieht. Der Gedanke liegt nahe, ähnliche Verhältnisse bei abgestimmten Zungen zu untersuchen, wobei mehrere Zungen von gleicher oder benachbarter Schwingungszahl sich gegenseitig beeinflussen.

Es gewährt einen sonderbar reizvollen Anblick, zu verfolgen, wie die einzelnen Zungen eines Kammes von abgestimmten Zungen in Resonanz kommen, wenn man einen solchen Kamm auf weiche Unterlage aufspannt, oder einfach in der Hand festhält und nun eine der Zungen stark anzupft. Man erhält ähnliche Schwebungserscheinungen wie bei den Pendelversuchen; aber die Erscheinungen spielen sich mit einer derartigen Mannigfaltigkeit ab, daß eine systematische Untersuchung erschwert wird. Augenfällig wirkt aber folgendes: Die Zungen führen mehr und minder große Schwebungen aus; eng benachbarte (von 1—2 Proz. Unterschied) reagieren indessen zuweilen viel schwächer als solche mit größeren Tonhöhenabständen (4—5 Proz). Nach vielem Hin- und Herwandern der Schwebungsstellen durchzieht den ganzen Zungenkamm ein plötzlicher Ruck, worauf sämtliche Schwingungen nahezu verstummen. Ähnliches gewahrt man an einem Zungenkamm mit einer langen Reihe von Zungen (z. B. an dem Demonstrations-Frequenzmesser von Hartmann & Braun mit 101 auf die Schwingungszahlen 30—130 pro Sekunde abgestimmten Zungen). Reißt man eine einzelne Zunge an, so führen die Nachbarezungen ein Durcheinander von Schwebungen aus. Anders aber ist es, wenn man alle Zungen auf einmal erregt. Man fahre mit dem Nagel unter kräftigem Fingerdruck schnell an der gesamten Zungenskala entlang, so schwingen diese Zungen ausnahmslos stark und schwebungslos und klingen allmählich ab, als wenn jede für sich allein schwänge. Nach einiger Zeit

geht ein plötzlicher Ruck durch die ganze Reihe und es setzt ein Wellenspiel von Schwebungen ein.

Die genannten Erscheinungen ändern sich mit der Stärke der Stahlzungen und mit der Art sie in Resonanz zu bringen. Man muß bei der geplanten Verwendung eines Zungenkammes zu Frequenzmessungen danach streben, daß jede Zunge von ihrer Nachbarzunge möglichst unbeeinflußt bleibe. Da zeigt es sich nun, daß die Zungen selbst sehr schwach sein müssen, und zwar um so weniger Energie benötigen sollen, je weniger sie auf die Unterlage des Zungenkammes bzw. auf die Vorrichtung zum Hervorbringen der Resonanzschwingungen rückwirken dürfen. Die von Frahm eingeführte indirekte Erregung der Zungen durch Hin- und Herbewegen der Kammleiste erweist sich daher um so günstiger, je weniger Kraft die Zungen zu ihrer Erregung bedürfen, d. h. je schwächer sie sind. Will man stärkere Zungen verwenden, z. B. zur Betätigung irgend eines Hebelkontaktes oder dergl., so müssen sie auf fester Unterlage eingespannt sein und durch direkt wirkende, die Stahlzunge selbst wie einen Eisenanker anziehende Kraftlinien erregt werden. Je mehr die Zunge an Energie durch das von ihr selbst ausgehende Erschüttern an der Befestigungsstelle bzw. des gesamten Untergestells abgibt, um so schwerer ist es, sie in starke Resonanzschwingungen zu versetzen.

Um diese letztgenannten Verhältnisse recht anschaulich zu machen, habe ich folgenden kleinen Demonstrationsapparat gebaut (Fig. 7). Auf einem festen Handgriff ist ein Zungenwinkel mit 3 verschiedenen Zungen eingelassen, von den Längen 11, 8 und 5 cm. Die durch Fähnchen und Lötzinn beschwerten Zungen haben die Schwingungszahlen 25, 50 und 100 pro Sekunde. Die stark angezupften Zungenbänder (einseitige Ausbiegungen von etwa 10, 5 und 2,5 cm sind zulässig!) klingen ungemein schnell ab, so lange der Stiel frei in der Hand gehalten wird; etwa in 3, 1,5



Fig. 7.

und 0,5 Sekunden. Diese Abklingungszeit verdreifacht sich annähernd, sobald man den Winkel (also die Befestigungsstelle der Zungen) gegen eine feste Unterlage auflegt. Nur die Zunge von höchster Schwingungszahl klingt auch dann noch rasch ab, und an dem Entstehen eines vernehmlichen Tons merkt man die beträchtliche Abgabe von Energie. Spannt man den Winkel dagegen in einen großen Schraubstock ein, so wird von der Umgebung nur wenig Energie aufgezehrt, und die Zungen schwingen bedeutend länger.

Genau entsprechend verhält sich die Resonanzamplitude und die Steilheit der Resonanzkurve. Es muß daher bei Resonanzmeßgeräten darauf gesehen werden, daß die Befestigung im Vergleich zu dem Bedarf der Zungen an Schwingungsenergie eine hinreichend große ist. Nach dem Gesagten leuchtet es ein, daß eine Anordnung nach Fig. 5 den Vorteil hat, daß die von der Zungenwurzel an die Unterlage abgegebene Energie der ihr gegenüberstehenden Zunge zu statten kommt; demgemäß darf die Erscheinung nicht verwundern, die man bei Frequenzmessern beobachten kann, nämlich daß sich die Resonanzamplitude etwas vergrößert, wenn man den Apparat selbst in die Hand nimmt, d. h. ihm seine feste Auflage entzieht. Streng genommen kann man daher eine Zunge nur in zwei Fällen ganz genau stimmen: einmal wenn ihre Energieabgabe an die Umgebung durch eine nahezu um 180° entgegengesetzt schwingende, also z. B. ihr gegenüber gestellte Zunge kompensiert wird, oder wenn die Unterlage so massiv gewählt ist, daß diese nicht merklich ins Mitschwingen versetzt werden kann.

Die Zungen für Frequenzmesser, bei denen es erwünscht wäre, daß ihre Resonanzkurven bei jeder Erregerstärke ganz symmetrisch übereinander liegen, und bei welchen man deshalb gegenseitige Beeinflussung soviel wie möglich zu vermeiden sucht, sind, wie schon gesagt, sehr schwache elastische Gebilde. Trotzdem kann man solche gegenseitigen Störungen deutlich beobachten. Nachfolgende Versuche wurden an einem Frequenzmesser mit indirekter Erschütterung nach der Frahm'schen Methode angestellt. Die drei benachbarten Zungen von ca. $50 \times 3 \times 0,25$ mm wurden einzeln genau abgestimmt auf 49,75, 50,00, 50,25 Schwingungen pro Sekunde. Dabei wurden

zunächst die Nachbarzungen durch Einschieben von Papierblättchen am Mitschwingen gehindert. Es zeigte sich, daß die auf 50 abgestimmte Zunge bei nachheriger Freigabe der Nachbarzungen eine kleine Verstimmung erlitten hatte, sie wird nämlich um etwa 0,1 Schwingungen höher.

Nun wurde untersucht, was es auf die Resonanzkurve ausmacht, wenn die Nachbarzungen festgehalten, d. h. am Mitschwingen gehindert werden, und zwar im Vergleich zu dem normalen Fall bei Frequenzmessern, wo die mit nur kleinen Unterschieden abgestimmten Nachbarzungen ebenfalls beträchtliche Resonanzschwingungen ausführen also nicht gebremst sind. Das Bremsen muß aber so geschehen, daß nicht etwa der Abstand des an dem Zungenkamm befestigten Ankerstückes von dem Erschütterungsmagnet sich ändert. Dazu eignen sich zwei oben und unten zwischen die einzelnen Zungen geschlungene Kartonstreifen. Aus der Kurve *a* in Fig. 8 ersieht man den schönen Verlauf der für sich allein, d. h. also bei gedämpften Nachbarzungen schwingenden Zunge mit 50 Schwingungen. Sobald diese Zungen frei mitschwingen, entsteht Kurve *b* mit dem merkwürdigen Knick zwischen 49,50 und 49,75; außerdem bleibt das Resonanzmaximum um 3 mm zurück. Kurve *b*₂, welche lediglich einer schwächeren Erregung entspricht, verläuft normal, d. h. ohne Knick.

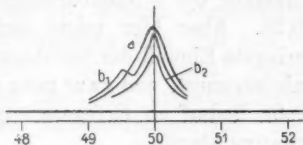


Fig. 8.

Um die Ursachen dieses Knickes zu ergründen, wurde der Einfluß der linken und der rechten Nachbarzunge für sich getrennt untersucht. Es ist erstaunlich, den Unterschied in dem Resonanzverlauf der mittleren Zunge zu sehen, wenn die linke Zunge 49,75 mitschwingt (Kurve *a* in Fig. 9) oder wenn die rechte Zunge 50,25 schwingt, während jeweils die andere künstlich gebremst ist. Im ersten Falle entsteht die prachtvolle Resonanzkurve *a* mit dem verbreiterten Maximum von 24 mm, das allerdings um etwa 0,15 Schwingungen (0,3 Proz.) vertieft erscheint; im zweiten Fall (Kurve *b*) kann sich die Zunge nicht über 11 mm verbreitern. (Maße abzüglich der Fähnchenbreite von 3 mm). Die Stärke der

Erregung war genau die gleiche wie bei den Kurven *a* und *b* in Fig. 8.

Die Entstehungsursache der Kurve *b*₁ in Fig. 8 erhellt analytisch ohne weiteres aus Fig. 9. Dagegen dürfte es nicht einfach sein, eine Erklärung dieser überraschenden, in Fig. 9

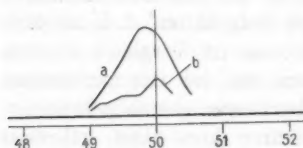


Fig. 9.

dargestellten Erscheinung zu geben. Ich habe versucht, durch Beobachtung an dem Resonanzverlauf zweier auf ganz genau gleiche Schwingungszahl abgestimmter Zungen von 50 Schwingungen, irgend weitere Aufschlüsse zu erhalten. Die Abstimmung der 4 Nachbarzungen war demnach 49,5; 50,0; 50,0; 50,25. Aber hier zeigte sich merkwürdigerweise nicht der geringste Einfluß der Nachbarzungen. Beide Zungen schwingen unbekümmert, und zwar ganz gleichmäßig; lediglich der relativ große Bedarf an Erregerenergie ist zu erwähnen, der aber zu erwarten stand.

Es konnte nicht Sache der vorliegenden Untersuchungen sein, die in erster Linie aus technischen Gründen, nämlich zur Erprobung der Genauigkeit der Resonanzapparate (Frequenzmesser) ermittelten Resultate zu veröffentlichen. So günstig zwar diese Proben wiederum für diese eigenartigen Meßinstrumente ausgefallen sind, so erblicke ich doch den Hauptwert der Mitteilungen in der Anregung zu weiteren Untersuchungen über die Resonanzerscheinungen an elastischen Systemen, insbesondere an sogenannten gekoppelten Systemen, wobei ein Schwingungssystem das andere beeinflusst, bzw. mehrere Schwingungssysteme aufeinander einwirken. Die der Beobachtung so leicht zugänglichen Schwingungsbilder gestatten ohne Zweifel Rückschlüsse auf Vorgänge in elastischen abgestimmten Systemen, deren Erscheinungen unserer sinnlichen Wahrnehmung weniger zugänglich ist.

Frankfurt a. M., Laboratorium der Firma Hartmann & Braun. Winter 1910.

(Eingegangen 5. Juli 1911.)

**5. Welche Züge der Lichtquantenhypothese
spielen in der Theorie
der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?
von Paul Ehrenfest.**

Die Lichtquantenhypothese wird in der letzten Zeit auf einen rasch sich erweiternden Kreis von Fragen angewendet, die mit dem Problem der Wärmestrahlung zum Teil nur in sehr losem Zusammenhang stehen. Das Schicksal dieser Hypothese wird ja wohl vor allem durch die experimentellen Ergebnisse gerade in den neuen Anwendungsgebieten entschieden werden. Zurzeit liegt aber von dieser Seite her noch keine deutliche Entscheidung vor. Es mag deshalb gestattet sein, eine Reihe von Überlegungen vorzubringen, die — wie mir scheint — folgendes leistet: *Sie schält einige Züge der Lichtquantenhypothese heraus, die schon jetzt im Hinblick auf die Eigentümlichkeiten der schwarzen Strahlung als gesichert gelten müssen.* Eben dadurch wirft sie einiges Licht darauf, inwieweit andere, charakteristische Züge der Lichtquantenhypothese vom Standpunkt der Wärmestrahlung als noch modifizierbar angesehen werden können.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, sowie die Formulierung anschließender Fragen findet man in § 14.

**§ 1. Zusammenstellung derjenigen Eigentümlichkeiten
der Wärmestrahlung,
auf die sich weiterhin die Untersuchung beruft.**

I. Bei reversibel-adiabatischer Kompression einer in ein vollkommen spiegelndes Gefäß eingeschlossenen (ungeordneten) Strahlung ändert sich ihre Entropie nicht, gleichgültig, ob die Strahlung schwarz oder nicht schwarz ist.

II. *Das Verschiebungsgesetz.* Die Spektralverteilung ist in folgender allgemeinen Form enthalten:

$$(1) \quad \varrho(\nu, T) d\nu = \alpha \nu^3 \cdot f\left(\beta \frac{\nu}{T}\right) d\nu.$$

Das Verschiebungsgesetz an sich schränkt die Gestalt von f noch nicht näher ein.

III. *Die Bewährung der Rayleigh-Jeansschen Gleichung für sehr große Wellenlängen.* Da sich die Formel

$$(2) \quad \varrho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi k}{c^3} \cdot \nu^3 T$$

für sehr große Wellenlängen — kleine Werte von ν/T gut bewährt, so werden wir fordern, daß $f\left(\beta \frac{\nu}{T}\right)$ für abnehmendes Argument schließlich wie $\left(\beta \frac{\nu}{T}\right)^{-1}$ verlaufe, d. h. es soll sein

$$(3) \quad \lim_{\sigma=0} \{\sigma \cdot f(\sigma)\} = 1.$$

Diese Forderung möge „*Rotforderung*“ heißen. Die W. Wiensche Strahlungsformel genügt ihr nicht; für sie würde dieser lim gleich Null sein.

IV. *Die Vermeidung der Rayleigh-Jeans-Katastrophe im Ultravioletten.* Die Rayleigh-Jeanssche Gleichung (2) versagt bekanntlich für kürzere Wellen: sie läßt $\varrho(\nu, T)$ mit ν über alle Grenzen wachsen, während es — damit die Totalenergie endlich bleibe — stärker als ν^{-1} gegen Null gehen muß: $f\left(\beta \frac{\nu}{T}\right)$ in Gleichung (1) muß — bei festem T — mit wachsendem ν stärker als ν^{-4} gegen Null gehen; es muß sein:

$$(4) \quad \lim_{\sigma=\infty} \{\sigma^4 \cdot f(\sigma)\} = 0.$$

Diese Forderung heiße „*Violettforderung*“.

V. *Die verstärkte Violettforderung.* Unter Berufung auf den Umstand, daß sich für große Werte von ν/T die Strahlungsmessungen gut durch die Formel von W. Wien

$$(5) \quad \varrho(\nu, T) = \alpha \nu^3 c^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

darstellen lassen, kann man über Gleichung (4) hinausgehend fordern, es seien nur solche Strahlungsformeln zuzulassen, für

die $f(\sigma)$ mit unbegrenzt wachsendem σ stärker gegen Null geht, als jede endliche negative Potenz von σ ; d. h. es soll sein

$$(6) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \{\sigma^n \cdot f(\sigma)\} = 0 \quad (\text{für beliebig große } n).$$

Die Forderung (4) muß wohl als evident gelten; die Gleichung (6) — sie heiße „*verstärkte Violettforderung*“ — stellt hingegen ein Postulat vor, das schon viel weiter über die Erfahrung hinausgreift. Die Folgerungen, die sich aus (6) ergeben werden, besitzen dementsprechend weit weniger Stringenz als die schon aus (4) ableitbaren (vgl. § 8, 9).

VI. *Die Wien-Plancksche Violettforderung.* Bekanntlich besitzt die Plancksche Strahlungsformel

$$(5a) \quad \rho(\nu, T) = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{\beta \frac{\nu}{T}} - 1}$$

für große ν/T denselben Verlauf, wie die W. Wiensche Formel (5); oder anders formuliert: das $f(\sigma)$ der Planckschen Formel genügt der Forderung, daß eine endliche und von Null verschiedene Größe L existiert, so daß

$$(7) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \left\{ \frac{f(\sigma)}{e^{-L\sigma}} \right\} = M \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{endliche von Null} \\ \text{verschiedene Konstante} \end{array} \right\}$$

ist. Es ist methodisch interessant, in den theoretischen Grundlagen dieser beiden Formeln gerade diejenigen gemeinsamen Züge herauszupräparieren, die bewirken, daß in beiden Formeln die $f(\sigma)$ der Gleichung (7) — der „*Wien-Planckschen Violettforderung*“ — genügen, die ungemein viel spezieller ist als die Gleichung (6). Deshalb werden wir im § 12 die Klasse aller Strahlungsformeln analysieren, deren $f(\sigma)$ der Gleichung (7) genügt. — Es wäre aber natürlich verfehlt, aus der guten Übereinstimmung, welche im Gebiete großer ν/T zwischen Messung und Gleichung (5) bzw. (5a) besteht, zu schließen, daß etwa wirklich alle $f(\sigma)$ zu verwerfen seien, welche nicht der Gleichung (7) genügen.¹⁾

§ 2. Die elektromagnetischen Hilfsmittel.

Wir werden uns der Methode der *Eigenschwingungen* bedienen, wie sie zuerst Rayleigh und Jeans in die Theorie

1) Vgl. die Bemerkungen am Ende von § 12.

der Hohlraumstrahlung eingeführt haben. Man könnte aber in jedem Augenblick, wohl ohne irgend eine neue Schwierigkeit überwinden zu müssen, zu der *Resonatorenterminologie* übergehen, deren sich Planck in seinen Arbeiten bedient. — Bezüglich der allgemeinen Entwicklung über die elektromagnetischen Eigenschwingungen eines Hohlraumes sei auf § 165 des Buches von Planck verwiesen. Man findet dort den Beweis für folgende Aussage:

I. Für einen leeren Spiegelwürfel von der Seitenlänge l ist die Zahl der *voneinander unabhängigen* elektromagnetischen Eigenschwingungen, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, gegeben durch:

$$(8) \quad N(\nu) d\nu = \frac{8\pi l^3 \nu^2}{c^3} d\nu.$$

Unschwer beweist man folgenden Satz¹⁾:

II. Wenn durch Zusammenschieben der Spiegelwände der Würfel sich unendlich langsam verkleinert, so wachsen (auf Kosten der gegen den Strahlungsdruck geleisteten Kompressionsarbeit) die Partialenergien aller Eigenschwingungen in einer und derselben Proportion und zwar direkt proportional wie ihre Frequenz ν und somit umgekehrt proportional zur Seitenlänge l des Würfels:

$$(9) \quad \frac{E'_{\nu'}}{\nu'} = \frac{E_{\nu}}{\nu},$$

$$(10) \quad \nu' l' = \nu l.$$

§ 3. Die wahrscheinlichkeits-theoretischen Hilfsmittel.

Sie lassen sich etwa folgendermaßen charakterisieren: Es wird bei gegebener Totalenergie die „wahrscheinlichste“ Verteilung der Eigenschwingungen über alle möglichen Erregungsbereiche nach demselben Verfahren bestimmt, nach welchem Boltzmann die — bei gegebener Totalenergie — „wahrscheinlichste“ Verteilung der Moleküle eines aus vielen

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 1902. p. 339. Lord Rayleigh zeigt, wie man mit Hilfe der von ihm gegebenen Gleichungen das Boltzmann-Stefansche Gesetz ableiten kann. — Die Gleichungen (9), (10) liefern aber auch die bequemste Ableitung für das *Wiensche Verschiebungsgesetz*.

Molekülsorten bestehenden Gasgemisches über alle möglichen Geschwindigkeitsbereiche bestimmte. Die Eigenschwingungen eines und desselben Frequenzbereiches $d\nu$ spielen dabei die Rolle der Moleküle einer und derselben Substanz.

Nur in *einem* wesentlichen Punkte verallgemeinern wir das Boltzmannsche Verfahren: durch Einführung einer zunächst noch willkürlichen „Gewichtsfunktion“. Fragt man nämlich nach der relativen Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Koordinaten $q_1 \dots q_n$ und Momente $p_1 \dots p_n$ eines *individuellen* Moleküles in dem einen oder anderen von zwei irgendwie abgegrenzten (q, p) -Gebieten liegen, so setzt Boltzmann diese relative Wahrscheinlichkeit immer proportional dem Quotienten der „ (q, p) -Volumina“ der beiden Bereiche. Eine genauere Analyse dieser Festsetzung, die also für jedes individuelle Molekül den ganzen (q, p) -Raum mit einem von (q, p) unabhängigen Gewicht belegt, zeigt bekanntlich, daß sie zwar in vielen Beziehungen als *einfachste*, aber ganz gewiß *nicht als einzig mögliche* anzusehen ist.¹⁾

Der Erregungszustand einer Eigenschwingung kann durch ihren Energieinhalt und ihre Phase charakterisiert werden. Für die individuelle Eigenschwingung sind alle Phasen als gleichberechtigt anzusehen. Die Gewichtsfunktion ist also von der Phase unabhängig. Für die Wahrscheinlichkeit, daß eine *individuelle* Eigenschwingung von der Frequenz ν einen Energiebetrag aufweist, der zwischen E und $E + dE$ liegt, erhalten wir somit einen Ansatz von der Form:

$$(11) \quad \gamma(\nu, E) d\nu.$$

1) Es ist leider üblich geworden zu sagen, daß die Boltzmannsche Gewichtswahl die *einzig mögliche* ist, falls das betrachtete System dem Hamiltonschen Prinzip und damit dem Liouvilleschen Theorem gehorcht. Diese — für die nächste Zeit wohl unausrottbare Behauptung — ist völlig unbegründet. Sie würde nur erst dann die *einzig mögliche* sein, wenn überdies die Hypothese zugegeben wird, daß das System — sich selbst überlassen — schließlich „durch“ (!) jede mit der gegebenen Totalenergie verträgliche Phase geht (Ergodenhypothese). — Vgl. Math. Enc. IV. 32. — Formell kann man übrigens die Einführung einer nicht konstanten Gewichtsfunktion vermeiden, indem man an Stelle dessen bei der Aufsuchung des Minimums von H entsprechende Nebenbedingungen einführt. Vgl. P. Ehrenfest, Physik. Zeitschr. 7. p. 528. 1906.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von den $N(\nu) d\nu$ Eigenschwingungen der Frequenz ν irgendwelche $a_1, a_2 \dots$ Eigenschwingungen in die konsekutiven Energiebereiche $dE_1, dE_2 \dots$ fallen¹⁾, berechnet sich dann nach dem Boltzmannschen Verfahren zu:

$$(12) \quad [\gamma(\nu, E_1) \cdot dE_1]^{a_1} \cdot [\gamma(\nu, E_2) \cdot dE_2]^{a_2} \dots \frac{[N(\nu) d\nu]!}{a_1! a_2! \dots}.$$

In der bekannten Weise geht man mit Hilfe der Stirling'schen Formel über zu der Darstellung des Logarithmus dieser Wahrscheinlichkeit mit Hilfe eines Integrales über kontinuierliche Funktionen. Man erhält so:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \log W &= \text{const.} + \int_0^\infty d\nu N(\nu) [\log N(\nu) - 1] + \\ &+ \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E) [\log \gamma(\nu, E)] - \\ &- \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E) [\log a(\nu, E) - 1]. \end{aligned} \right.$$

Bei irgendwie schon getroffener Wahl der Gewichtsfunktion $\gamma(\nu, E)$ gewinnt man die „wahrscheinlichste“ Verteilung bei gegebener Totalenergie \mathfrak{E} , wenn man diejenige Verteilung $a(\nu, E)$ aufsucht, welche bei den Nebenbedingungen

$$(14) \quad \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E) = N(\nu)$$

und

$$(15) \quad \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot E a(\nu, E) = \mathfrak{E}$$

die Größe $\log W$ zu einem Maximum macht. Man erhält:

$$(16) \quad a(\nu, E) = e^{\lambda(\nu)} \gamma(\nu, E) e^{-\mu E}.$$

1) Da es sich hier nur um die Aufsuchung der „wahrscheinlichsten“ Verteilung handelt, so können wir schon von vornherein die Verteilung über die Phasen als gleichmäßig annehmen und die $a_1, a_2 \dots$ nun von den E abhängen lassen. Bei der Analyse von Schwankungen um die wahrscheinlichste Verteilung würde dies nicht gestattet sein.

Hierbei sind $\lambda(\nu)$ und $(-\mu)$ die Lagrangeschen Multiplikatoren der Nebenbedingungen (14) und (15).

Den Multiplikator $\lambda(\nu)$ kann man mit Hilfe von (14) eliminieren: man setze (16) in (14) ein. Das gibt:

$$(17) \quad e^{\lambda(\nu)} \cdot \int_0^{\infty} dE \cdot \gamma(\nu, E) e^{-\mu E} = N(\nu).$$

Aus (17) und (16) erhält man:

$$(18) \quad \alpha(\nu, E) = N(\nu) \frac{\gamma(\nu, E) e^{-\mu E}}{\int_0^{\infty} dE \cdot \gamma(\nu, E) e^{-\mu E}}.$$

Der Multiplikator μ wäre nun noch mit Hilfe der Nebenbedingung (15) auszudrücken. Das könnte natürlich nur dadurch geschehen, daß man für $\gamma(\nu, E)$ eine konkrete Funktion wählt und nach Einsetzung von (18) in (15) alle Integrationen ausführt. Wie sich in § 6 zeigen wird, haben wir aber für unsere Zwecke nicht nötig, μ durch \mathfrak{E} auszudrücken. — Für späteren Gebrauch folgende Bemerkungen:

I. Bei bestimmter Wahl von $\gamma(\nu, E)$ hängt μ nur noch von \mathfrak{E} ab, hingegen — als Multiplikator der Nebenbedingung (15) — nicht von ν und E .¹⁾

II. Zwei verschiedene Gewichtsfunktionen $\gamma_1(\nu, E)$ und $\gamma_2(\nu, E)$, die sich nur um einen von ν allein abhängenden Faktor voneinander unterscheiden:

$$(19) \quad \gamma_2(\nu, E) = Q(\nu) \cdot \gamma_1(\nu, E),$$

liefern eine und dieselbe wahrscheinlichste Verteilung: $Q(\nu)$ kürzt sich in (18). [Beruht auf der Existenz der Nebenbedingung (14)].

III. Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß $\gamma(\nu, E)$ überall endlich sei und daß also nur erst endlichen Energiebereichen ein endliches Totalgewicht zukommt, nicht aber einem einzelnen Energiegewicht. Weiterhin (§ 7, 8, 9) werden

1) Daß im Gegensatz zu μ der Multiplikator λ von ν abhängen muß, erklärt sich daraus, daß „die“ Nebenbedingung (14) eigentlich so viele Nebenbedingungen repräsentiert, als es verschiedene ν gibt. Der Ansatz $\lambda(\nu)$ gibt jedem von ihnen ihren besonderen Multiplikator.

wir auch zulassen müssen, daß gewissen *singulären Energiewerten* ein solches Gewicht zukommt, wie im allgemeinen nur einem endlichen Energiebereich. Die Betrachtungen lassen sich ohne weiteres auf diesen allgemeineren Fall übertragen. Es treten dann nur noch zu den Integralen über das Kontinuum aller *E*-Werte *Summen über die singulären E-Werte* hinzu.

§ 4. Die Verknüpfung von „wahrscheinlichster“ Verteilung mit „schwarzer“ Strahlung und von $\log W$ mit der thermodynamisch-definierten Strahlungsentropie.

Wir stellen diese Verknüpfung nur implizit und partiell her, indem wir — als einschränkende Voraussetzungen für die Wahl der Gewichtsfunktion $\gamma(\nu, E)$ — folgende Forderungen formulieren:

I. Die „wahrscheinlichste“ Verteilung der Eigenschwingungen über die Erregungsbereiche soll eine spektrale Energieverteilung aufliefern, welche die im § 1 zusammengestellten Eigentümlichkeiten der schwarzen Strahlung zeigt.¹⁾

II. Bei unendlich langsamer Kompression des Spiegelwürfels bleibt $\log W$ konstant, gleichgültig, von welcher Anfangsverteilung $a(\nu, E)$ man ausgeht.

§ 5. Die Gewichtsfunktion hat — abgesehen von einem belanglosen Faktor — die Gestalt: $\gamma(\nu, E) = G(E/\nu)$.

Der Beweis stützt sich auf die Verknüpfung der Forderung II in § 4 mit dem Satz II in § 2:

Es herrsche anfänglich die Zustandsverteilung $a(\nu, E)$. Wir komprimieren den Spiegelwürfel unendlich langsam von der Seitenlänge l auf l' . Wir setzen

$$(20) \quad \frac{l}{l'} = m.$$

Verfolgen wir dabei jede einzelne Eigenschwingung, so haben wir nach Gleichung (9) und (10)

$$(21) \quad \nu' = m \nu,$$

$$(22) \quad E' = m E.$$

1) Die Gleichung (1) wird dabei — vgl. Gleichung (36) — den Parameter μ der Formel (18) mit T verknüpfen.

Die Eigenschwingungen, deren Frequenz und Energie ursprünglich zwischen ν und $\nu + d\nu$ E und $E + dE$ lagen, liegen jetzt zwischen

$$(23) \quad m\nu \text{ und } m\nu + md\nu, \quad mE \text{ und } mE + m dE.$$

Also ist:

$$(24) \quad a'(\nu', E') \cdot m d\nu \cdot m dE = a(\nu, E) \cdot d\nu dE.$$

Somit

$$(25) \quad a'(\nu', E') = \frac{1}{m^2} a(\nu, E),$$

$$(26) \quad N(\nu') = \frac{1}{m} N(\nu).$$

Nun soll (II § 4) für alle möglichen Anfangs- $a(\nu, E)$ und jeden Wert von m gelten:

$$(27) \quad \log W' - \log W = 0.$$

Wegen (13) und (20) bis (26) gilt das nach einfacher Zwischenrechnung, daß für alle möglichen Anfangs- $a(\nu, E)$ und alle m sein soll:

$$(28) \quad \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE a(\nu, E) \log \frac{\gamma(m\nu, mE)}{\gamma(\nu, E)} + \int_0^\infty d\nu N(\nu) \log m = 0$$

oder, was wegen (14) damit äquivalent ist:

$$(29) \quad \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE a(\nu, E) \log \left\{ \frac{m \cdot \gamma(m\nu, mE)}{\gamma(\nu, E)} \right\} = 0.$$

Dürfte man in dieser Gleichung dem $a(\nu, E)$ jede beliebige Gestalt geben, so würde unmittelbar folgen, daß der Ausdruck unter dem log für jeden Wert von m gleich 1 sein müsse. Nun ist aber $a(\nu, E)$ durch die Bedingung (14) eingeschränkt. Um zu einer Aussage über den Ausdruck unter dem log und damit über die Gestalt von $\gamma(\nu, E)$ zu gelangen, beachte man, daß die linke Seite von (29) bei jeder mit (14) verträglichen Variation von $a(\nu, E)$ beständig Null liefern muß. Löst man dieses *Variationsproblem*, so gelangt man — vgl. Anhang A — zum Resultat, daß $\gamma(\nu, E)$ die Gestalt haben muß:

$$(30) \quad \gamma(\nu, E) = Q(\nu) \cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right).$$

Da aber (§ 3, II) der Faktor $Q(\nu)$ keinen Einfluß auf die Strahlungsverteilung hat, so ist die Behauptung der Paragraph-überschrift bewiesen.

§ 6. Aufbau der Funktion $f\left(\beta \frac{\nu}{T}\right)$ des Verschiebungsgesetzes mit Hilfe der Gewichtsfunktion $G\left(\frac{E}{\nu}\right)$.

Die „wahrscheinlichste“ Spektralverteilung der im cm^3 enthaltenen Strahlungsenergie berechnet sich mit Hilfe der Gleichung (18) zu:

$$(31) \quad \frac{N(\nu)}{I^3} \cdot \frac{\int_0^{\infty} dE \cdot E e^{-\mu E} \gamma(\nu, E)}{\int_0^{\infty} dE \cdot e^{-\mu E} \gamma(\nu, E)}.$$

Wegen (8) und (30) geht dieser Ausdruck über in:

$$(32) \quad \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot \frac{\frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} dE \cdot E e^{-\mu E} G\left(\frac{E}{\nu}\right)}{\int_0^{\infty} dE \cdot e^{-\mu E} G\left(\frac{E}{\nu}\right)}.$$

Setzt man

$$(33) \quad \frac{E}{\nu} = q,$$

so geht (32) über in:

$$(34) \quad \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot \frac{\int_0^{\infty} dq \cdot q e^{-\mu \nu q} G(q)}{\int_0^{\infty} dq \cdot e^{-\mu \nu q} G(q)} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 f(\nu \mu).$$

Damit nun — im Sinne der Forderung I § 4 — dieser Ausdruck die Form

$$(35) \quad \alpha \nu^3 f\left(\beta \frac{\nu}{T}\right)$$

aufweise, dafür ist hinreichend und notwendig, daß man den Parameter μ von T in folgender Weise abhängen läßt:¹⁾

$$(36) \quad \mu = \frac{\beta}{T}.$$

Mit den Abkürzungen

$$(37) \quad \nu \mu = \beta \frac{\nu}{T} = \sigma,$$

$$(38) \quad \frac{\alpha e^{\sigma}}{8\pi} = C,$$

$$(39) \quad Z(\sigma) = \int_0^{\infty} d q \cdot q e^{-\sigma q} G(q),$$

$$(40) \quad N(\sigma) = \int_0^{\infty} d q \cdot e^{-\sigma q} G(q)$$

nimmt (34) die Gestalt an:

$$(41) \quad C f(\sigma) = \frac{Z(\sigma)}{N(\sigma)}.$$

§ 7. Einführung von Punktbelegungen neben der Streckenbelegung $G(E/\nu)$.

An dieser Stelle ist es nun leicht, sich von der Einschränkung freizumachen, auf die schon § 3, III hingewiesen wurde: Neben der *Streckenbelegung* $G(q)$, die dem Element $d q$ das infinitesimale Gewicht $G(q) \cdot d q$ zuweist, kann man noch für die Punkte $q_0, q_1, q_2 \dots$ als endliche Sondergewichte die *Punktbelegungen* $G_0, G_1, G_2 \dots$ einführen. Modifiziert man dementsprechend die Schlüsse der §§ 3—6, so erhält man an Stelle von (41) die Gleichung

$$(42) \quad C f(\sigma) = \frac{P(\sigma)}{Q(\sigma)},$$

1) Der Parameter μ war (I, § 3) bei bestimmter Wahl der Gewichtsfunktion noch Funktion der Totalenergie \mathfrak{E} . Festsetzung (36) läuft also darauf hinaus, daß wir — bei bestimmter Wahl von $G(E/\nu)$ die Totalenergie — \mathfrak{E} in passender Weise von T abhängen lassen. Die Bestimmung der Konstanten α und β geschieht prinzipiell durch Vergleichung der berechneten mit der beobachteten Spektralverteilung.

wo zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$(43) \quad \sum_0^{\infty} q_r e^{-\sigma q_r} G_r + \int_0^{\infty} dq \cdot q \cdot e^{-\sigma q} G(q) = P(\sigma),$$

$$(44) \quad \sum_0^{\infty} e^{-\sigma q_r} G_r + \int_0^{\infty} dq \cdot e^{-\sigma q} G(q) = Q(\sigma).$$

Indem man alle $G_r = 0$ setzt, kann man immer zur reinen Streckenbelegung und zu (41) zurückkehren.

Bemerkung: In allen Fällen, wo bei Differentiation von $Q(\sigma)$ nach σ die Reihenfolge von Differentiation nach σ und Integration (bzw. Summation) nach q vertauscht werden darf, ist ersichtlich:

$$(44a) \quad Z(\sigma) = - \frac{d}{d\sigma} N(\sigma),$$

$$(44b) \quad P(\sigma) = - \frac{d}{d\sigma} Q(\sigma),$$

$$(44c) \quad Cf(\sigma) = - \frac{d}{d\sigma} \{ \lg Q(\sigma) \}.$$

§ 8. Die Violettforderung ist mit reiner Streckenbelegung unverträglich.

Angenommen, es sei $G_0 = G_1 = \dots = 0$, also $f(\sigma)$ durch Gleichung (41) gegeben. Der Bau von (41) zeigt unmittelbar, daß das Verhalten von $f(\sigma)$ bei $q = \infty$ (im „Ultraviolett“) davon abhängt, wie sich $G(q)$ bei $q = 0$ verhält. Denn wenn σ schon sehr groß ist, so läßt der Faktor $e^{-\sigma q}$ nur mehr die kleinsten Werte von q in den Integralen zur Geltung kommen.

Weiter kann man zeigen, daß $f(\sigma)$ mit unbegrenzt wachsendem σ desto stärker gegen Null abfällt zu je höheren Werten $G(q)$ bei Annäherung an $q = 0$ ansteigt. Das geht aus der folgenden Tabelle hervor (Ableitung in Anhang B). In der ersten Spalte Verhalten von $G(q)$ bei Annäherung an $q = 0$; in den folgenden Spalten der Gang von $Z(\sigma)$, $N(\sigma)$ und $f(\sigma)$ bei wachsendem σ .

$G(q)$	$Z(\sigma)$ wie:	$N(\sigma)$ wie:	$Cf(\sigma)$ wie:
Von $q > R$ bis $q = 0$ wie $(q-R)^N$; von R bis 0 sei $G(q) = 0$	$\frac{e^{-R\sigma}}{\sigma^{N+1}} R \Gamma(N+1)$	$\frac{e^{-R\sigma}}{\sigma^{N+1}} \Gamma(N+1)$	R
$G(q) \cong q^N$	$\sigma^{-N-2} \Gamma(N+2)$	$\sigma^{-N-1} \Gamma(N+1)$	$\frac{N+1}{\sigma}$
$G(q)$ beliebig integabel-unendlich	—	—	$\cong \frac{1}{\sigma^{2+\delta}} {}^1)$

$Z(\sigma)$ fällt immer stärker gegen Null als $N(\sigma)$, dank des Faktors q neben $G(q)$; und der Einfluß dieses Faktors kommt desto stärker zur Geltung, je stärker $G(q)$ bei Annäherung an $q = 0$ anwächst. Aber selbst, wenn $G(q)$ auf die stärkste Weise anwächst, die zulässig ist, wenn das Nennerintegral $N(\sigma)$ noch einen Sinn haben soll — nämlich integabel unendlich —, so wirkt doch noch immer der Abfall von $N(\sigma)$ dem Abfall von $Z(\sigma)$ so stark entgegen, daß $f(\sigma)$ zu langsam abfällt, um die „Violettforderung“ zu erfüllen: selbst im letzten Fall wächst noch $\sigma^4 f(\sigma)$ mit σ gegen ∞ im Widerspruch zur Violettforderung (4).

§ 9. Um die Violettforderung zu erfüllen, muß der Energiewert $E = 0$ mit einem Sondergewicht G_0 belegt werden und überdies muß $G(q)$ bei Annäherung an $q = 0$ stärker als von zweiter Ordnung gegen Null gehen, bzw. von unendlich hoher Ordnung, wenn die verstärkte Violettforderung befriedigt werden soll.

Der Punkt $q = 0$ muß — durch ein Sondergewicht — noch stärker akzentuiert werden, als es durch ein integabel-unendliches Anwachsen der Streckenbelegung $G(q)$ zu erreichen war.
Beweisgang:

1) Für diejenigen integabel unendlichen $G(q)$, die wie $q^{-1+\varepsilon}$ verlaufen, liefert schon die vorhergehende Zeile eine viel feinere $f(\sigma)$ -Abschätzung: σ^{-1} . Vermutlich ließe sich allgemein die Abschätzung der letzten Zeile verfeinern und auch weniger künstlich durchführen, als es im Anhang B geschieht. Für unsere Zwecke reicht natürlich obige Abschätzung aus.

1. Wenn der Punkt $q=0$ kein Sondergewicht erhält, wohl aber andere Punkte, so bleibt die Violettforderung noch immer verletzt [Anhang C].

2. Erhält der Punkt $q_0=0$ das Sondergewicht G_0 , so ist

$$(45) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} Q(\sigma) = G_0.$$

Während also in Gleichung (41) der Nenner $N(\sigma)$ immer gegen Null ging und dadurch den Abfall von $f(\sigma)$ hemmte, ist das mit dem Nenner $Q(\sigma)$ der Gleichung (42) nicht mehr der Fall: *Es wird jetzt $f(\sigma)$ gerade so stark gegen Null abfallen, wie der Zähler $P(\sigma)$.*

3. Was den Abfall von $P(\sigma)$ betrifft, so ist zu beachten:

a) Wegen des Faktors $q_0=0$ geht G_0 in $P(\sigma)$ nicht ein;
 b) Falls $G(q)$ bei Annäherung an $q=0$ von endlicher (N^{ter}) Ordnung gegen Null geht, so fällt $P(\sigma)$ für genügend große σ wie $Z(\sigma)$ ab, denn dort überwiegt in (43) das langsamer abfallende Integral über die Summe, deren Glieder ja mit *unendlich* hoher Ordnung gegen Null gehen.

$Z(\sigma)$ fällt aber wie $\sigma^{-(N+2)}$, falls $G(q)$ wie q^N gegen Null geht. [Vgl. $Z(\sigma)$ Verlauf in Tabelle des § 8.]

4. Aus dieser Bemerkung folgen schon unmittelbar die beiden letzten Aussagen der Paragraphüberschrift.

§ 10. Die Erfüllung der Rotforderung ist nur dann gefährdet, wenn die Gewichte mit wachsendem E zu stark gegen Null gehen.

Im Hinblick auf den wahrscheinlichkeits-theoretischen Sinn der Gewichtsfunktion wird man von vorneherein nur solche Punkt- und Streckengewichte in Betracht ziehen, die mit unbegrenzt wachsendem E (also auch q) kleiner werden oder höchstens konstant bleiben.

$Q(\sigma)$ kann bei Annäherung an $\sigma=0$ unter einer endlichen (positiven) Grenze bleiben oder unendlich werden [für $\sigma=0$ kann das Integral und eventuell auch die Summe in $Q(\sigma)$ divergieren]; keinesfalls kann aber $Q(\sigma)$ dabei zu Null abnehmen. Wenn also — entsprechend der Rotforderung Gleichung (3) — $f(\sigma)$ mit $\sigma=0$ wie σ^{-1} unendlich werden soll, so ist dies nur so möglich, daß dabei $P(\sigma)$ unendlich wird und zwar um eine Ordnung höher als $Q(\sigma)$.

Die Rotforderung wird also verletzt sein, falls die Gewichte für große q so stark abnehmen, daß auch noch

$$(46) \quad P(0) = \sum_1^{\infty} q_r G_r + \int_0^{\infty} dq \cdot q G(q)$$

endlich bleibt. Wir begegnen diesem Fall bei Analyse derjenigen Gewichtsfunktion, auf welcher die W. Wiensche Strahlungsformel beruht (§ 13, II). Vgl. auch § 11, Nr. 4.

§ 11. Erläuterung der bisherigen Ergebnisse an einem Beispiel.

Nur der Punkt $q = 0$ sei mit einem Sondergewicht $G_0 = A$ belegt und sonst kein anderer Punkt. Das Streckengewicht $G(q)$ sei gleich Null von $q = 0$ bis $q = R$ und gleich B für alle $q > R$. Dann ist

$$(47) \quad Q(\sigma) = A + B e^{-R\sigma} \sigma - 1,$$

$$(48) \quad P(\sigma) = -\frac{dQ}{d\sigma} = B e^{-R\sigma} (R\sigma^{-1} + \sigma^{-2}),$$

$$(49) \quad Cf(\sigma) = \frac{B e^{-R\sigma}}{\sigma} \cdot \frac{R\sigma + 1}{A\sigma + B e^{-R\sigma}}.$$

Bemerkungen:

1. Erzeugt man die Punktbelegung in $q = 0$ dadurch, daß man zunächst alle q mit dem konstanten Streckengewicht B belegt, dann aber den zwischen $q = 0$ und $q = R$ liegenden Teil der Belegung nach dem linken Ende $q = 0$ zusammenschiebt — setzt man also $A = RB$ —, so läßt sich $f(\sigma)$ auf folgende Gestalt bringen: ¹⁾

$$(50) \quad Cf(\sigma) = \frac{1 + \sigma^{-1}}{1 + \sigma e^{\sigma}}.$$

Dieses $f(\sigma)$ erfüllt die Rot- und (verstärkte) Violettforderung. ²⁾

1) R wurde = 1 gesetzt, was auf eine passende Wahl der Maßeinheiten für E und ν hinausläuft.

2) Die berechnete $f(\sigma)$ verläuft für sehr große und sehr kleine σ ebenso wie

$$f(\sigma) = \frac{e^{-\sigma}}{\sigma},$$

welche zur Strahlungsformel:

$$\varrho(\nu, T) = \alpha \nu^3 T e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

gehört. Diese letztere Formel hat Rayleigh (Phil. Mag. 1900) als empirischen Ansatz angegeben: sie verläuft nämlich für kleine ν wie die Rayleigh-Jeanssche Formel (2), fällt aber im Gegensatz zu ihr für große ν mit unendlich hoher Ordnung gegen Null ab.

2. Die Violettforderung wird verletzt, falls man in (49) $A=0$ nimmt (dem Punkt $q=0$ sein Sondergewicht entzieht) oder $R=0$ setzt (wo dann Gleichung (9) konstant bleibt, statt — vgl. § 9 — von höherer als der zweiten Ordnung Null zu werden). Man hat hier bzw.

$$(51) \quad Cf(\sigma) = R + \frac{1}{\sigma},$$

$$(52) \quad Cf(\sigma) = \frac{1}{\frac{A}{B}\sigma^2 + \sigma}.$$

3. Wird $A=R=0$ gesetzt, d. h. werden alle q mit gleichem Gewicht belegt, so ist

$$(53) \quad Cf(\sigma) = \frac{1}{\sigma},$$

was zur Rayleigh-Jeansschen Strahlungsformel (2) führt.

4. In allen diesen Fällen bleibt die Rotforderung — Gleichung (3) — erfüllt. Sie bliebe auch erfüllt, wenn für $q > R$ das $G(q) = q^N$ mit $N > -2$ wäre. Für $N < -2$ würde sie hingegen verletzt werden.

5. Die Annahme, daß $G(q)$ in einem endlichen an $q=0$ anliegenden Intervall gleich Null sei, ist zur Erfüllung der „verstärkten“ Violettforderung hinreichend, aber durchaus nicht notwendig¹⁾

§ 12. Die Besonderheiten der Wien-Planckschen Violettforderung: Damit $f(\sigma)$ für unbegrenzt wachsende σ nicht schwächer als $Me^{-L\sigma}$ abfalle, muß $G(q) = 0$ sein von $q=0$ bis mindestens $q=L$; damit $f(\sigma)$ gerade so wie $Me^{-L\sigma}$ abfalle, muß überdies der Punkt $q_1 = L$ mit einem Sondergewicht belegt werden.

Damit im Sinne der ersten Forderung

$$(54) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \left\{ \frac{f(\sigma)}{e^{-L\sigma}} \right\}$$

nicht unendlich sei, muß dies wegen Gleichung (45) auch für

1) So führt z. B.

$$G(q) = e^{\frac{1}{q}} q^{-\frac{5}{2}} \quad \text{zu} \quad f(\sigma) = e^{-2\sqrt{\sigma}}.$$

$$(55) \quad \left\{ \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \left\{ \frac{P(\sigma)}{e^{-L\sigma}} \right\} = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \left\{ \sum_1^{\infty} q_r G_r e^{(L-q_r)\sigma} + \int_0^{\infty} dq \cdot q G(q) e^{(L-q)\sigma} \right\} \right.$$

der Fall sein. Für alle q und q_r , die kleiner als L sind, wächst aber

$$e^{(L-q_r)\sigma} \quad \text{und} \quad e^{(L-q)\sigma}$$

mit wachsendem σ über alle Grenzen.

Damit die Limite in (54) nicht unendlich wird, muß also:

- A) $G(q)$ von $q=0$ bis mindestens $q=L$ gleich Null sein.
- B) Der erste von q_0 verschiedene Punkt q_1 , der Sondergewicht besitzt, muß, falls er überhaupt existiert, die Bedingung erfüllen: $q_1 \geq L$.

Damit — im Sinne der zweiten Forderung — die Limite (54) zugleich auch nicht Null sei, muß¹⁾:

- C) außer $q_0 = 0$ wirklich noch mindestens ein weiterer Punkt q_1 mit Sondergewicht existieren, und
- D) sein q_1 gerade gleich L sein.

Während die Notwendigkeit eines Sondergewichtes in $q_0 = 0$ aus der geradezu evidenten Gleichung (4) folgte, ergab sich die Notwendigkeit eines Sondergewichtes in einem zweiten Punkt $q_1 \neq 0$ nur dadurch, daß wir $f(\sigma)$ willkürlich der Gleichung (7) unterwerfen, die wesentlich über jede experimentelle Kontrolle hinausgreift. Es hieße die Resultate des vorliegenden Paragraphen mißbrauchen, wenn man nun aus der guten Übereinstimmung, die bekanntlich für große ν/T zwischen den Messungen und Gleichung (5) besteht, schließen wollte, daß alle $G(q)$ zu verwerfen sind, die z. B. nicht der Bedingung C genügen.

1) Gäbe es nämlich keinen zweiten Punkt mit Sondergewicht, so müßte in (55) allein schon das Integral für die Erfüllung der Forderung aufkommen. Aber wenn $G(q)$ bei Annäherung an $q = L$ — von $q < L$ her — gegen Null geht, endlich bleibt (vgl. Beispiel in § 11) oder selbst (integabel-) unendlich wird — immer ist die Limite des Integrales gleich Null. — Sobald $q_1 = L$ sein Sondergewicht erhalten hat, übt der Verlauf der Streckenbelegung $G(q)$ für $q \geq L$ schon keinen Einfluß mehr auf die Erfüllung der Violettforderung aus, wohl aber auf den sonstigen Verlauf von $f(\sigma)$ und auf die Erfüllung der Rotforderung.

Bekanntlich zeigt die der Planckschen Strahlungsformel zugrunde liegende Gewichtsverteilung in der Tat die obigen Eigentümlichkeiten. Wir werden im folgenden Paragraphen sehen, in welcher Art dies auch für die der W. Wienschen Formel zugrunde liegende Gewichtsverteilung der Fall ist.

§ 13. Beispiele zu § 12.

Beispiel I. Die Grundlagen der W. Wienschen Strahlungsformel. — Hier ist zu setzen¹⁾:

$$(56) \quad G(q) = 0, \quad q_r = r, \quad G_r = \frac{1}{r!}.$$

Es ergibt sich dann:

$$(57) \quad Cf(\sigma) = \frac{\sum_0^{\infty} r \frac{1}{r!} e^{-r\sigma}}{\sum_0^{\infty} \frac{1}{r!} e^{-r\sigma}} = e^{-\sigma}.$$

a) Die Violettforderung ist in Form der Gleichung (7) erfüllt; die Gewichtsfunktion erfüllt die in § 12 angegebenen Bedingungen.

b) Die Rotforderung Gleichung (3) ist verletzt. Ursache: die Gewichtsfunktion fällt mit wachsendem q so rasch ab, daß die unendliche Reihe im Zähler von $f(\sigma)$ auch für $\sigma = 0$ noch konvergiert.

Beispiel II. Die Grundlagen der Planckschen Strahlungsformel²⁾:

$$(58) \quad G(q) = 0, \quad q_r = r, \quad G_r = A,$$

$$(59) \quad Cf(\sigma) = \frac{\sum_0^{\infty} r e^{-r\sigma}}{\sum_0^{\infty} e^{-r\sigma}} = \frac{1}{e^{\sigma} - 1}.$$

1) Vgl. § 14, III.

2) M. Planck, „Vorlesungen“ § 150.

- a) Erfüllung der Violettforderung, wie im Beispiel I.
 b) Die Rotforderung ist erfüllt, wie man sich überzeugt, indem man e^σ in Potenzen von σ entwickelt.

Beispiel III. Belegt man $q_0 = 0$ und $q_1 = 1$ mit den Gewichten $G_0 = G_1 = A$ und nimmt für $0 \leq q \leq 1$ das $G(q)$ gleich Null weiterhin beliebig, nur so, daß $\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = A$ ist, so erhält man immer ein $f(\sigma)$, das für $\sigma \cong 0$ und $\sigma \cong \infty$ wie das Plancksche $f(\sigma)$ verläuft.

§ 14. Rekapitulation der Ergebnisse im Hinblick auf die Lichtquantenhypothese und Formulierung der anschließenden Fragestellungen.

I. Aus den im § 1 zusammengestellten allgemeinen Eigentümlichkeiten der schwarzen Strahlung, insbesondere aus der Notwendigkeit eines genügend starken Abfalles der Strahlungskurve mit unbegrenzt wachsendem ν konnten wir bestimmte Aussagen gewinnen über den Verlauf der Funktion $\gamma(\nu, E)$, wo

$$\gamma(\nu, E_1) dE_1 : \gamma(\nu, E_2) dE_2$$

mißt den Quotienten der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie einer individuellen Eigenschwingung des Strahlungserfüllten Hohlraumes — ihre Frequenz sei ν — zwischen

$$E_1 \text{ und } E_1 + dE_1 \quad \text{bzw.} \quad E_2 \text{ und } E_2 + dE_2$$

liegt. Mit Rücksicht auf die Lichtquantenhypothese sind folgende Ergebnisse hervorzuheben:

A) $\gamma(\nu, E)$ hat — abgesehen von einem physikalisch bedeutungslosen Faktor — die Gestalt $G(E/\nu)$ [§ 5].

B) Der eine Energiewert $E = 0$ besitzt eine Wahrscheinlichkeit von derselben Größenordnung, wie im übrigen nur ein ganzes endliches Intervall von Energiewerten [§§ 8, 9].

C) Die dem Wert $E = 0$ naheliegenden Energiebereiche besitzen eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit — präzise Fassung vgl. §§ 9, 12. Dieser „Hof“ verschwindend kleiner $G(E/\nu)$ -Werte ist desto stärker ausgeprägt, je stärker die Energiekurve der schwarzen Strahlung mit unbegrenzt

$$0 < E < h\nu, \quad G\left(\frac{E}{\nu}\right) = 0$$

wachsendem ν gegen Null abfallen soll. Speziell müßte [§ 12] für alle

sein, wenn man fordern wollte, daß die Energiekurve mit unbegrenzt wachsendem ν/T nicht schwächer gegen Null abfalle, als

$$\propto \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

D) Die Ausdehnung des Hofes der Energiewerte von verschwindend kleiner Wahrscheinlichkeit ist wegen (A) für die verschiedenen Eigenschwingungen proportional ihrer Schwingungszahl ν .

E) Geht man von der Rayleigh-Jeansschen „Eigenschwingungs“-Terminologie zu der von Planck bevorzugten „Resonatoren“-Terminologie über, so würde man die Ergebnisse A — D mit Verzicht auf Präzision etwa so formulieren können: *Ein genügender Abfall der Strahlungskurve für unbegrenzt wachsende ν kommt nur dadurch zustande, daß die Resonatoren so etwas wie eine „Reizschwelle“ aufweisen¹⁾, deren Höhe im übrigen der Frequenz des Resonators proportional ist.*

F) Der einfachste Ansatz für $G(E/\nu)$, der mit dieser Annahme einer endlichen Reizschwelle verträglich ist (vgl. § 11), würde zur Spektralkurve

$$\rho(\nu, T) = \alpha \nu^3 \frac{1 + \sigma^{-1}}{1 + \sigma e^{\frac{h\nu}{kT}}} \quad \left(\sigma = \frac{h\nu}{kT} \right)$$

führen, welche für $\nu \cong 0$ und $\nu \cong \infty$ verläuft wie

$$A \nu^3 T \quad \text{bzw.} \quad A \nu^3 T e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

II. Stellen wir anderseits die charakteristischen Züge zusammen, welche die Lichtquantenhypothese in derjenigen Form aufweist, in der sie etwa Einstein benutzt. Sie schließt da folgende Annahmen in sich:

A) Ein Resonator von der Frequenz ν kann nur folgende diskrete Energiewerte aufweisen: $0, h\nu, 2h\nu, \dots$

1) Diesen Ausdruck gebraucht Hr. Planck in seiner Arbeit „Eine neue Strahlungshypothese“, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 142. 1911; an jener Stelle wird diesem Ausdruck jedoch eine stärker präzierte Bedeutung gegeben als es hier in meiner Absicht liegt.

B) Diese Energiewerte kommen durch die Aneinanderlagerung einer Anzahl elementarer, voneinander unabhängiger Energiebeträge $h\nu$ zustande.

C) Diese Lichtquanten funktionieren nicht nur bei allen Emissions- und Absorptionserscheinungen als Atome, sondern besitzen auch im von Materie freien Raum ihre Sonderexistenz.¹⁾

III. Was zunächst die Annahme A) in II. betrifft, so wird sie durch die Ergebnisse I (A—D) in einigen sehr charakteristischen Zügen bestätigt: die Akzentuierung des Energiewertes Null, die verschwindend kleinere Wahrscheinlichkeit benachbarter Energiewerte und die Proportionalität des „Hofes“ mit ν . Hingegen schon die Akzentuierung des Energiewertes $h\nu$ blieb dahingestellt (§ 12) und um so mehr der weitere Verlauf von $G(E/\nu)$ — abgesehen von der allgemeinen Aussage, die noch die „Rotforderung“ für unendlich große E lieferte (§ 10). — Natürlich ist da zu beachten, daß wir unseren Schlüssen nur Aussagen über den *asymptotischen* Verlauf von $\varrho(\nu, T)$ für gegen 0 und gegen ∞ gehende Werte von ν/T zugrunde legten.

Zu einer vollen Entscheidung über die Aussage A käme man hingegen dann, wenn man in

$$\varrho(\nu, T) = \alpha \nu^3 f\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

die Gestalt der Funktion f als *völlig* bekannt voraussetzt.²⁾ — In diesem Falle würde — das ergibt sich aus Gleichung (42) bis (44c) — die Bestimmung von $G(E/\nu)$ auf die Lösung der folgenden *Funktionalgleichung*³⁾ hinauslaufen:

$$(60) \quad \sum_0^{\infty} G_r e^{-q_r \sigma} + \int_0^{\infty} d\eta \cdot G(\eta) e^{-q \sigma} = Q(\sigma),$$

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132 [§ 6]. 1905; 20. p. 199. 1906; Physik. Zeitschr. 10. p. 185. 1909.

2) Dieses Problem hatte ich schon 1906 (Physik. Zeitschr. 7. p. 528.) formuliert, hatte aber damals noch nicht bemerkt, daß $\gamma(\nu, E)$ immer die Gestalt $G(E/\nu)$ haben muß.

3) Die obige Funktionalgleichung — ohne das Summenglied — findet schon bei Riemann in der Arbeit „Über die Anzahl der Primzahlen . . .“ (gesamm. Abh.) und wird von Riemann mit Hilfe komplexer Integration gelöst.

wo $Q(\sigma)$ durch $f(\sigma)$ in folgender Weise bestimmt ist (vgl. Gleichung (44 c)):

$$(61) \quad Q(\sigma) = e^{-\int f(\sigma) d\sigma}.$$

Als Illustration zur Handhabung dieser Methode möchte ich hier nur noch auf die Bestimmung der den $f(\sigma)$ der Planckschen und der W. Wienschen Strahlungsformel:

$$(62) \quad f(\sigma) = \frac{1}{e^\sigma - 1} \quad \text{bzw.} \quad f(\sigma) = e^{-\sigma}$$

zugehörigen $G(E/\nu)$ mit der mir von befreundeter Seite gemachten Bemerkung zurückkommen, daß man durch die den entsprechenden beiden $Q(\sigma)$ gemeinsame Eigenschaft, die rein imaginäre Periode $2\pi i$ zu besitzen, darauf geführt wird $G(g)$ überall gleich Null zu setzen und die Punktgewichte auf die äquidistanten Punkte $0, 1, 2, \dots$ zu legen.¹⁾

Setzt man in unseren Fällen

$$(63) \quad Q(\sigma) = F(e^{-\sigma}),$$

und beachtet man, daß nach dem obigen Ansatz die Funktionalgleichung (60) die spezielle Gestalt annimmt:

$$(64) \quad \sum_r G_r (e^{-\sigma})^r = F(e^{-\sigma}),$$

so sieht man, daß die Bestimmung der Punktgewichte G_r darauf hinausläuft, $F(e^{-\sigma})$ nach steigenden Potenzen seines Argumentes zu entwickeln.

IV. Gesetzt die Annahme (A) in II sei auf irgend einem Wege gesichert; was folgt daraus für die Annahmen (B) und (C) in II? — Es ist diesbezüglich, wenn ich nicht irre — folgende Ansicht verbreitet: Die Einsteinsche Lichtquantenhypothese greife im wesentlichen nur mit der Annahme (C) über die Plancksche Theorie hinaus.²⁾ Die Annahme (B) hingegen

1) Unter Benutzung einer von Hilbert (Lineare Integralgleichungen IV. Mitt. Göttinger Nachr. 1906) eingeführten Terminologie: Die Lösung der Funktionalgleichung besteht in einem reinen „Punktspektrum“, ein „Streckenspektrum“ fehlt.

2) Als vor kurzem Hr. Planck in seinem Aufsatz „zur Theorie der Wärmestrahlung“ Ann. d. Phys. 31. p. 758. 1910 zur Einsteinschen Fassung der Lichtquantenhypothese Stellung nahm, legte er das Hauptgewicht darauf zu zeigen, daß seiner Theorie die Annahme C fremd ist.

trete schon in den Grundlagen der Planckschen Theorie auf und zwar als völlig äquivalent mit der Annahme (A).

Diese Ansicht wird sich darauf berufen, daß die zwei verschiedenen Ableitungen, die Hr. Planck für seine Strahlungsformel gibt: Bestimmung der wahrscheinlichsten Verteilung

a) der *Resonatoren* über die verschiedenen *Energiebereiche*,
 b) der *Energie* über die verschiedenen *Resonatoren* (§ 150 bzw. § 148 des Planckschen Buches) sich beziehungsweise auf die folgenden beiden Annahmen stützen:

α) Jeder individuelle Resonator von der Frequenz ν kann nur die Energiewerte $0, h\nu, 2h\nu, \dots$ annehmen und diese mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

β) Die Strahlungsenergie der Frequenz ν verteilt sich in endlichen Elementarquanten von der Größe $h\nu$ über die ν -Resonatoren. Dabei entfällt das individuelle Elementarquantum auf die verschiedenen Resonatoren mit gleicher Wahrscheinlichkeit und die einzelnen Elementarquanten sind als voneinander unabhängig verlegbar anzusehen.

Eine derartige Argumentation würde aber auf einem Versehen beruhen: Das Verfahren b) zur Ableitung der Planckschen Strahlungsgleichung ist allerdings vollständig identisch mit dem Verfahren a); sein kombinatorischer Apparat unterscheidet sich von dem des Verfahrens a) nur durch eine andere Art der Zusammenfassung der abzuzählenden Komplexionen. Unrichtig wäre es hingegen, zu glauben, daß das Verfahren a) sich auf die Annahme β) stützt oder stützen läßt.

Man kann zeigen: *Die Annahme β) führt nicht zur Planckschen Strahlungsformel, sondern zu einer einfach unendlichen Schar von anderen Strahlungsformeln, wobei dann die Heraushebung einer bestimmten Formel dieser Schar durch eine Zusatzforderung geschieht.*

Die Einsteinsche Lichtquantenhypothese trennt sich also von den Grundlagen der Planckschen Theorie nicht erst dort, wo sie die Annahme der Existenz individueller, voneinander unabhängiger Strahlungsquanten im *Materie-freien* Raum ein-

führt, sondern schon dort, wo sie diese Annahme bezüglich des *Energieinhaltes der Resonatoren* macht.¹⁾

Anhang.

A.

[Zu § 2; Gleichung (30)]. — Man führe in (29) und (14) folgende Substitutionen ein:

$$\frac{E}{v} = q, \quad a(v, E) = b(v, q), \quad \gamma(v, E) = K(v, q)$$

und beachte, daß

$$\gamma(mv, mE) = K(mv, q),$$

Gleichungen (29) und (14) nehmen dann Gestalt an:

$$(29') \quad \int_0^\infty dv \cdot v \int_0^\infty dq \cdot b(v, q) \log \frac{m K(mv, q)}{K(v, q)} = 0$$

$$(14') \quad v \int_0^\infty dq \cdot b(v, q) = N(v).$$

Um das Variationsproblem des Textes zu lösen, hat man die Nebenbedingung (14') mit einem Multiplikator A einzuführen, wobei zu beachten ist, daß A wohl von v und m nicht aber von q abhängen kann. Man erhält so folgende Bedingung für die Gestalt von K

$$\log \frac{m K(mv, q)}{K(v, q)} = A(m, v).$$

Geben wir hier der Größe v den Wert 1, der Größe q einmal den Wert 1, ein anderes Mal einen beliebigen Wert, so folgt die Beziehung:

$$\frac{K(m, q)}{K(1, q)} = \frac{K(m, 1)}{K(1, 1)}$$

1) Auf diese Frage, über die ich im April 1911 in der Petersburger physikalischen Gesellschaft vortrug, werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

$K(1, 1)$ ist eine Konstante, $K(m, 1)$ eine Funktion nur von m , $K(1, q)$ eine Funktion nur von q . Die Funktion K muß also von ihren beiden Argumenten — wir können sie jetzt wieder mit ν und q bezeichnen — in folgender Weise abhängen:

$$K(\nu, q) = Q(\nu) \cdot G(q).$$

Damit ist gezeigt, daß $\gamma(\nu, E)$ die Gestalt hat:

$$\gamma(\nu, q) = Q(\nu) \cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right) \quad \text{w. z. b. w.}$$

B.

[Zur Tabelle des § 8.] Durch Substitution

$$\sigma q = \xi$$

erhält man aus (39) und (40):

$$(39') \quad Z(\sigma) = \sigma^{-2} \int_0^{\infty} d\xi \cdot \xi e^{-\xi} G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right)$$

$$(40') \quad N(\sigma) = \sigma^{-1} \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-\xi} G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right).$$

Beweisen wir zunächst die letzte Zeile der Tabelle in § 8.
Die zu beweisende Ungleichung

$$(a) \quad \frac{Z(\sigma)}{N(\sigma)} \geq \sigma^{-(2+\epsilon)} \quad [\text{für genügend große } \sigma]$$

läßt sich wegen (39') und (40') auf die folgende äquivalente Form bringen:

$$(b) \quad \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-\xi} (\xi - \sigma^{-1-\epsilon}) G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \geq 0 \quad [\text{für genügend große } \sigma].$$

Wir zerlegen das Integral in seinen negativen und positiven Teil:

$$\int_0^{\sigma^{-1-\epsilon}} = I(\sigma), \quad \int_{\sigma^{-1-\epsilon}}^{\infty} = II(\sigma).$$

Daß die Ungleichung (b) und damit (a) erfüllt sei, ist offenbar vollkommen bewiesen, falls wir zeigen können, daß

$$(c) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} II(\sigma) \neq 0$$

$$(d) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} I(\sigma) = 0;$$

denn dann ist für genügend große σ das negative $I(\sigma)$ schließlich sicher nicht mehr in der Lage, das immer positive und nicht bis zu Null abnehmende $II(\sigma)$ zu überwinden.

Beweis von (c): $II(\sigma)$ ist sicher größer als das von $\sigma^{-1-\varepsilon}$ bis 1 erstreckte Integral; für letzteres gilt weiter die Ungleichung:

$$\int_{\sigma^{-1-\varepsilon}}^1 d\xi \cdot e^{-\xi} (\xi - \sigma^{-1-\varepsilon}) G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \geq e^{-1} \int_{\sigma^{-1-\varepsilon}}^1 d\xi \cdot (\xi - \sigma^{-1-\varepsilon}) \cdot G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right).$$

Da aber $G(q)$ bei $q = 0$ integrabel-unendlich wird, so ist die Limite des letzten Integrales sicher eine von Null verschiedene positive Größe.

Beweis von (d): Der Absolutwert von $I(\sigma)$ ist kleiner oder gleich dem Wert des Integrales

$$\begin{aligned} s(\sigma) &= \int_0^{\sigma^{-1-\varepsilon}} d\xi (\sigma^{-1-\varepsilon} - \xi) \cdot G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \\ &= \sigma^{-\varepsilon} \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot G(q) - \sigma^2 \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot q G(q). \end{aligned}$$

Formt man das zweite Integral rechts durch partielle Integration um¹⁾, wobei man setzt:

$$\int_0^q dq \cdot G(q) = H(q),$$

so erhält man nach kurzer Zwischenrechnung:

$$s(\sigma) = \sigma^2 \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot H(q).$$

1) Die Bedingungen für die Erlaubtheit dieser Umformung sind hier erfüllt.

Nun kann $H(q)$ zwar langsamer als jede noch so kleine positive Potenz von q gegen Null gehen; da es aber doch gegen Null geht, und zwar monoton, so ist man sicher, daß für genügend kleine q schließlich $H(q)$ mindestens unter einer gewissen endlichen Grenze M bleiben wird; daraus gewinnt man, daß für genügend große σ .

$$s(\sigma) < \sigma^2 \cdot M \sigma^{-2-\epsilon}$$

und damit ist dann (d) bewiesen.

Beweis der mittleren Zeile der Tabelle in § 8. Wäre $G(q)$ geradezu gleich q^N , so erhielte man durch die Substitution $\sigma q = \xi$ unmittelbar

$$N(\sigma) = \frac{1}{\sigma^{N+1}} \int_0^\infty d\xi \cdot e^{-\xi} \xi^N = \frac{1}{\sigma^{N+1}} \Gamma(N+1)$$

und analog den Ausdruck für $Z(\sigma)$. — Ist aber

$$G(q) = A q^N (1 + \epsilon(q)),$$

wo $\epsilon(q)$ mit q gegen Null geht, so zerlege man zum Zwecke der Abschätzung die Integrale über q , welche $Z(\sigma)$ und $N(\sigma)$ darstellen, in zwei Teile: Von $q = 0$ bis $q = \sigma^{-1/2}$ und von da bis ∞ .

Beweis der ersten Zeile der Tabelle. Die Integrale, die $2(\sigma)$ und $N(\sigma)$ darstellen, gehen hier von $q = R$ bis $q = \infty$. Zieht man den Faktor $e^{-R\sigma}$ vor das Integral und führt unter dem Integral die Substitution

$$q - R = p$$

aus, so erhält man Integrale, welche die gleiche Form besitzen, wie das $N(\sigma)$ in der zweiten Zeile der Tabelle.

C.

[Zu § 9, 1]. *Beweisgang:* Sei der erste Punkt mit Sondergewicht der Punkt q_1 . Man hat dann zwei Klassen von $G(q)$ zu unterscheiden: I. Falls $G(q)$ schon für Werte von $q < q_1$ von Null abweicht. II. Falls von $q = 0$ bis $q = q_1$ das Streckengewicht $G(q) = 0$ ist. — Mit Hilfe einer Methode, die im Beginn des § 12 dargelegt wird, kann man in beiden Fällen die relative Grenzggeschwindigkeit abschätzen, mit der für genügend große σ : $q_1 e^{-q_1 \sigma}$ und $Z(\sigma)$ bzw. $e^{-q_1 \sigma}$ und $N(\sigma)$ gegen Null

gehen. Es zeigt sich: Im Falle I verschwinden schließlich $q_1 e^{-q_1 \sigma}$ gegen $Z(\sigma)$, $e^{-q_1 \sigma}$ gegen $N(\sigma)$ der Verlauf von $f(\sigma)$ ist dann wieder aus der Tabelle des § 8 zu entnehmen. Im Falle II verschwinden umgekehrt $Z(\sigma)$ und $N(\sigma)$ gegen $q_1 e^{-q_1 \sigma}$ und $e^{-q_1 \sigma}$ und zwar selbst dann, wenn $G(q)$ bei Annäherung an $q = q_1$ von $q > q_1$ her (integrabel-)unendlich wird. Infolgedessen ist hier $\lim_{\sigma \rightarrow \infty} f(\sigma) = q_1$. — In beiden Fällen ist die Violettforderung verletzt.

(Eingegangen 8. Juli 1911.)

**6. Die Zehndersche Röhre
als Indikator für elektrische Schwingungen;
von W. v. Uljanin.**

Die bekannte, von Zehnder¹⁾ angegebene Methode zur Demonstration Hertzscher Wellen mittels besonderer Vakuumröhre in Verbindung mit einem Hochspannungsakkumulator läßt, wie es scheint, an Präzision und weite Sichtbarkeit nichts zu wünschen übrig. Leider ist oft das Fehlen der erforderlichen Akkumulatorenbatterie ein Hindernis zu ihrer Anwendung. Deshalb hat Zehnder²⁾ später den Akkumulatorenstrom durch Wechselstrom von einem kleinen Transformator mit Erfolg zu ersetzen versucht.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Zehndersche Röhre (Z.R.) in Verbindung mit einer elektrostatischen Maschine, die sicher in jedem physikalischen Laboratorium vorhanden ist, auf verschiedene Weise zum Nachweis elektrischer Schwingungen dienen kann.

1. Eine Holtzsche Maschine war mit den Elektroden einer Z.R.³⁾ (Fig. 1) so verbunden, daß die an der Funkenstrecke *F* gelegene Elektrode *A* Kathode war (Kathodenschaltung). Parallel zur Z.R., dicht an der Maschine, war eine zweite Vakuumröhre mit variablem Elektrodenabstand eingeschaltet. Dies ist eine Röhre (Fig. 2) von ca. 1 cm innerem Durchmesser, an deren einem Ende eine feste Elektrode *A* eingeschmolzen ist. Die andere Elektrode *B* besteht aus einem mit Aluminiumstift versehenen massiven Messing-

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892; Ann. d. Phys. 33. p. 635. 1910.

2) L. Zehnder, l. c.; Ann. d. Phys. 33. p. 681. 1910.

3) Bezogen von Glasbläser Kramer in Freiburg i. B.

zylinder, der ganz lose in die Röhre paßt und mittels weicher Spiralfeder mit einem am anderen Ende der Röhre eingeschmolzenen Platindraht verbunden ist. Diese Röhre ist passend ausgepumpt und um die Achse *C* drehbar auf ein Brettchen montiert. Durch Drehen kann der Elektrodenabstand zwischen 3 und 8 cm variiert werden. Die Entfernung wurde so reguliert, daß die Entladung eben durch diese Röhre ging. Die Funkenstrecke der Z.R. war an einen

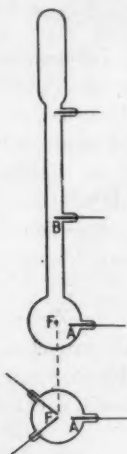


Fig. 1.

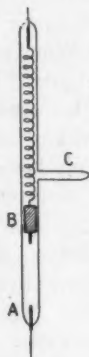


Fig. 2.

Kreisresonator von 6 oder 3 m Wellenlänge angeschlossen. Bei Erregung des entsprechenden Vibrators in einigen Metern Entfernung sprang die helle Entladung in die Z.R. über und blieb nach Verstummen des Vibrators in derselben, bis der Strom unterbrochen wurde. Bei einer bestimmten, nicht großen Umdrehungsgeschwindigkeit der Maschine ließ sich die Elektrodenentfernung in der variablen Röhre so regulieren, daß die Entladung nur während der Erregung des Vibrators in der Z.R. blieb und nachher sofort von selbst in die variable Röhre zurücksprang. Dabei schien es vorteilhaft, in der variablen Röhre die feste Elektrode *A* zur Kathode zu machen,

um will
in die s

2
allein, c
bestimm
mäßig l
eine ch
schaltun
die Mas
ist. Vo
lichkeit
hängt.
Die Ka
geben,
weiterh
strecke
ein We
lichkeit
der Ha
so läßt
sondere
rührung
ablenkt
gegen A
empfind
verursa
des Lic
eine V
daß d
dunkler
aus ein
der Ka
Resona
Wirkun
durch
kißchen

3.
die M

um willkürliches Überspringen der Entladung von einer Röhre in die andere zu vermeiden.

2. Eine andere empfindlichere Benutzungsweise der Z.R. allein, ohne variable Röhre, besteht darin, daß der bei einer bestimmten Geschwindigkeit der Maschine ganz feststehende, mäßig helle, rote Lichtfaden bei jeder Erregung des Vibrators eine charakteristische Gestaltsänderung erfährt. Bei Kathodenschaltung ist die Empfindlichkeit am größten, je langsamer die Maschine läuft, wobei natürlich der Lichtfaden ganz blaß ist. Vorteilhafter ist Anodenschaltung, weil dann die Empfindlichkeit weniger von der Geschwindigkeit der Maschine abhängt. Die ganze Erscheinung verläuft dann folgendermaßen. Die Kathode *B* ist von blauem negativem Glimmlicht umgeben, dann folgt ein dunkler Raum von ca. 3 mm Länge und weiterhin ein heller roter Lichtfaden, der bis auf die Funkenstrecke *F* fällt. Erregung des Vibrators bewirkt jedesmal ein Wegbiegen des Fadens nach der Anode. Die Empfindlichkeit läßt sich noch steigern durch Berühren der Röhre mit der Hand. Geht nämlich die Entladung ruhig von *B* nach *F*, so läßt sich eine, für jede Geschwindigkeit der Maschine besondere Stelle zwischen *B* und *F* finden, an welcher die Berührung mit dem Finger den Lichtfaden nach der Anode *A* ablenkt. Beim Verschieben des Fingers der Röhre entlang gegen *F*, kehrt der Faden wieder nach *F* zurück; dies ist der empfindliche Zustand der Röhre. Jede Erregung des Vibrators verursacht ein heftiges Auseinanderwerfen des unteren Teiles des Lichtfadens fächerförmig zwischen *F* und *A* und zugleich eine Verlängerung des Dunkelraumes in der Nähe von *B*, so daß der rote Lichtfaden oben heftig herunterzuckt. Auf dunklem Hintergrunde ist diese Bewegung der Lichterscheinung aus einigen Metern Entfernung gut sichtbar. Verschiebung der Kapazitäten am Hertzschen Vibrator zeigte deutliche Resonanz, und mit einem genügend großen Blech ließ sich die Wirkung gut abschirmen. Der berührende Finger konnte durch ein gut anliegendes zur Erde abgeleitetes Stanniolküßchen ersetzt werden.

3. Ferner bekommt man eine gute Empfindlichkeit, wenn die Maschine bei Kathodenschaltung in der Z.R. eine ganz

schwache, blasse, oft intermittierende Entladung gibt. Dann bewirkt der Vibrator eine helle Glimmentladung in der die Funkenstrecke umgebenden kugelförmigen Erweiterung. Dies gelang vorerst nur mit einer zweiseibigen Starkstrom-influenzmaschine „Mercedes“ von Wehrsen bei Ausschaltung der hinteren drehbaren Scheibe und Einstellung des Querkonduktors auf kleinste Spannung, wie es zur Umladung der Maschine geschieht. So konnte die Maschine stundenlang in der Z.R. die nötige, kaum sichtbare, intermittierende Entladung geben. Später stellte es sich heraus, daß jede Maschine dasselbe gab, wenn die Verbindung mit der Z.R. nur einpolig war, und zwar die Kathode der Maschine mit der Elektrode an der Funkenstrecke. Besonders gut bewährte sich dabei die neue Wehrsensche Maschine mit fester Glas- und beweglicher Ebonitscheibe. Solche Glimmentladung an der Funkenstrecke kann auch ganz ohne Hilfe irgend einer Stromquelle zum Nachweise elektrischer Schwingungen in Resonatoren benutzt werden, wie es schon Zehnder¹⁾ gezeigt hat. Die eben erwähnte einpolige Verbindung mit einer Elektrisiermaschine vergrößert aber die Empfindlichkeit der Röhre auf das 10—15fache. Offenbar wird, durch Ladung der Elektrode auf hohes negatives Potential, das Gas in der Nähe der Funkenstrecke ionisiert, wodurch das Einsetzen der Glimmentladung bei kleinerer Potentialdifferenz erfolgt. Dies wird noch bestätigt dadurch, daß die am Resonator befestigte Z.R., ohne Elektrisiermaschine, durch aufeinanderfolgende Glimmentladungen empfindlicher wird. Läßt man nämlich in rasch aufeinanderfolgenden Intervallen den Vibrator arbeiten, so kann man allmählich die Entfernung zwischen Vibrator und Resonator vergrößern, ohne daß das Ansprechen der Röhre aufhört. Läßt man aber die Röhre kurze Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ Min. lang, ausruhen, so wird sie wieder unempfindlicher und muß, um anzusprechen, dem Vibrator genähert werden.

4. Endlich versuchte ich die Ionisierung des die Funkenstrecke umgebenden Gases durch Radiumpräparate hervorzurufen. Dazu benutzte ich 10 mg Radiumbromid in kleiner

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 87 Anm. 1892.

Metall
Z.R. v
daß di
fernun
Erregu
wenn
daß di
versuc
funken
Substa
eine Z
unemp
kugelf
Elektr
Röhre
anges
Glimm
Vibrat
Wehrs
Dann
stäbch
Körnc
möglich
wurde
sie er
Da k
zusam
Radium
16 fac
abstin
ich d
Glasr
Empf
um d
wird
wenn

mir v

Metallkapsel mit Glimmerfenster.¹⁾ Der Kreisresonator mit Z.R. wurde in solcher Entfernung vom Vibrator aufgestellt, daß die Röhre nicht mehr aufleuchtete. Schon aus einer Entfernung von 2—3 cm bewirkte die Radiumkapsel, bei jeder Erregung des Vibrators, eine helle Glimmentladung der Röhre, wenn nur das Glimmerfenster der Kapsel so gerichtet war, daß die Radiumstrahlen die Funkenstrecke trafen. Daraufhin versuchte ich die Empfindlichkeitszunahme einer Vakuumfunkenstrecke zu bestimmen, wenn eine Spur radioaktive Substanz in die Röhre eingeführt wurde. Dazu nahm ich eine Z.R., welche infolge von wiederholten starken Entladungen unempfindlich geworden war, schnitt sie so ab, daß nur die kugelförmige Erweiterung mit der Funkenstrecke und einer Elektrode übrig blieb, und pumpte sie bis 1,5 mm aus. Diese Röhre wurde an einen Kreisresonator von 1,25 m Wellenlänge angesetzt und gab, bei bester Abstimmung des Vibrators, Glimmentladung bis zu einer Entfernung von 60 cm vom Vibrator. Verbindung der Elektrode mit der Kathode der Wehrsenmaschine vergrößerte die Entfernung bis auf 230 cm. Dann wurde diese Röhre wieder geöffnet und darin ein Glasstäbchen mit mittels Kollodium daran geklebtem winzigem Körnchen Radiumbromid so eingeschmolzen, daß das letztere möglichst nahe an der Funkenstrecke zu stehen kam. Hierauf wurde die Röhre wieder auf 1,5 mm ausgepumpt. Jetzt war sie erregbar bis auf eine Entfernung von 240 cm vom Vibrator. Da keine Hohlspiegel verwendet wurden, welche die Strahlen zusammenhielten, bedeutet dieser Versuch, daß das eingeführte Radiumbromidkörnchen die Empfindlichkeit der Röhre um das 16fache vergrößert. Der Vibrator ließ sich ziemlich scharf abstimmen und die Strahlen gut abblenden. Außerdem stellte ich durch einfaches Einschmelzen zweier Platindrähte in eine Glasröhre eine möglichst kleine Funkenstrecke her, deren Empfindlichkeit durch Einführung einer Spur Radiumbromid um das etwa 10fache vergrößert wurde. Die Empfindlichkeit wird wahrscheinlich noch mehr gesteigert werden können, wenn *alle* bekannten Bedingungen zugleich sorgfältig erfüllt

1) Eigentum der hiesigen therapeutischen Fakultätsklinik. Wurde mir von deren Direktor Prof. Kazem-Beck freundlichst überlassen.

werden, wie z. B. günstigste Form und Entfernung der die Funkenstrecke bildenden Elektroden, Heliumfüllung unter passendstem Druck, elektrolytisch abgeschiedenes Natrium in der Röhre, endlich günstigste Lage der radioaktiven Substanz in der Nähe der Funkenstrecke. Nicht zu unterschätzen ist dabei die vollständige Unabhängigkeit dieser empfindlichen Vakuumfunkenstrecke von irgendwelcher Stromquelle, so daß der mit einer solchen Röhre versehene Resonator frei im Raum bewegt werden kann.

Kasan, Juni 1911.

(Eingegangen 6. Juli 1911.)

7.

V
eine e
innern
stützt,
trische
lässigk
1.
kruste
2.
steinen
störend
In
keine
meinen
der Lit
Im folg
durch
stützt

T
einer g
Pomp
Institut
repräs
steine;
Exemp
von 1

1)
vgl. au
Beitr. z
Abdruc

**7. Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit
der Gesteine;
von Heinrich Löwy.**

Vor kurzem habe ich in der „Physikalischen Zeitschrift“¹⁾ eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern angegeben, die sich im wesentlichen auf die Erkenntnis stützt, daß die Erde bis zu sehr großen Tiefen hinab für elektrische Wellen durchlässig ist. Dieser Satz von der Durchlässigkeit der Erde enthält zwei gesonderte Aussagen:

1. daß die verschiedenen Gesteinsarten, welche die Erdkruste zusammensetzen, für elektrische Wellen durchlässig sind,
2. daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinen in elektrischer Beziehung so gering sind, daß keine störenden Reflexionen an den Trennungsflächen auftreten.

In der zitierten Abhandlung habe ich, da für Gesteine keine Bestimmungen der elektrischen Konstanten vorlagen, meinen Abschätzungen die Werte zugrunde gelegt, die ich in der Literatur für gesteinsbildende Mineralien vorgefunden habe. Im folgenden sollen die in jener Abhandlung gezogenen Schlüsse durch ein wesentlich umfassenderes Beobachtungsmaterial gestützt werden.

Tab. I enthält Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit einer größeren Anzahl von Gesteinen, die mir von Hrn. Prof. Pompeckj aus der Sammlung des Göttinger Geologischen Institutes freundlichst überlassen wurden. Es sind die Hauptrepräsentanten der am Aufbau der Erdkruste beteiligten Gesteine; die am häufigsten vorkommenden Arten sind in mehreren Exemplaren enthalten. Aus jeder Probe wurde je ein Prisma von 1 qcm Querschnitt und 2,5—3 cm Länge (zur Bestimmung

1) H. Löwy u. G. Leimbach, *Physik. Zeitschr.* 11. p. 697. 1910; vgl. auch H. Löwy, *Zentralbl. f. Min. usw.* p. 241. 1911 und *Gerlands Beitr. z. Geophysik* 11. 1. Heft 1911, die einen unwesentlich gekürzten Abdruck der erstgenannten Abhandlung enthalten.

Tabelle I.
Eruptivgesteine.

Nr.	Gesteine	Fundort	ϵ	σ	Anmerkung
1	Granit	Okertal (Harz)	7—8	$<10^2$	Zerbrochen!
2	"	Mittweida	8—9	$<10^3$	
3	"	Fuchsberg bei Striegau (Schlesien)	8	$<10^4$	
4	Porphyrtartiger Granit	Schriesheim (Bergstraße)	—	10^2	
5	Granitit	Steinerne Rinne	8	$<10^2$	
6	"	Limbach b. Penig	—	10^6	
7	Hornfels	NO.-Gehänge d. Großen Winterberges	7—8	10^2	
8	Hornfels im Kontakt mit schwarzem Porphy	N.-Elbingerode	9—10	10^4 u. 10^7	Das dünne Plättchen von gelbl., metall. glänzenden Streifen durchzogen
9	Syenit	Ratssteinbruch im Plauenschen Grunde bei Dresden	—	10^7	
10	Syenit (granitartig)	Plauenscher Grund	13—14	10^3	
11	Eläolithayenit	Ditrobach bei Ditro (am rechten Ufer)	8—9	$<10^2$	
12	Basalt	Kalbe am Meißner	12	$5 \cdot 10^4$	
13	Melaphyr	Schneidemüllerskopf (Kammersberg)	13	10^4	
14	Glimmermelaphyr	Lehnberg bei der Elbersburg (S.-Harz)	14—15	ca. 10^4	
15	Diabas	Koblentz	—	$5 \cdot 10^4$	
16	Diorit	Lenberg	8—9	$2 \cdot 10^4$	
17	Tonporphyr	b. Elend, an der Chaussee nach Andreassberg	13	$7 \cdot 10^3$	
18	Trachyt	Monte Civino	—	$<10^2$	
19	Gabbro	Weilburg (Nassau)	8—9	$<10^2$	
20	"	Wentzenberg b. Sössathien	—	10^7	
21	Gneiß	Annaberg	8—9	$<10^4$	
22	Feinkörniger grauer Gneiß	Mont. Baccus (Chomoupy)	14—15	$<10^4$	
23	Gneiß	Annaberg	14—15	$<10^4$	

[illegible]

der Leitfähigkeit) und je zwei Plättchen von 1 qcm Querschnitt und 0,08 cm Dicke (zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante) geschnitten.¹⁾ Die doppelte Zahl der dünnen Plättchen hatte den Zweck, ein angenähertes Urteil über die Homogenität des Gesteins zu ermöglichen.

Eine erste Messung der Leitfähigkeit mit Gleichspannung (und Quecksilberkontakten) ergab keine völlig konstante Einstellung der Galvanometernadel und ich bin daher zur Messung mit Wechselstrom übergegangen (Wheatstonesche Brücke mit zwei parallel geschalteten Kondensatoren). Die Messung wurde mit dem bekannten Nernstschen Instrumentarium ausgeführt, das mir von Hrn. Geh.-Rat Tammann freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Zur Erzielung guter Kontakte wurden die Endflächen mit einem weichen Bleistifte graphitiert und zwischen zwei Kissen von 16 aufeinanderliegenden Stanniolblättchen aneinandergedrückt.

Bei dieser Messung wurde für die überwiegende Mehrzahl der Gesteine Werte der Leitfähigkeit $\sigma < 10^6$ gefunden. Hierbei ist $\sigma = 4\pi c^2 \sigma_{\text{mg}}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit und σ_{mg} die elektromagnetisch in C.G.S.-Einheiten gemessene Leitfähigkeit darstellen. (Den in Ohm gemessenen Widerstand w erhält man aus $w = 10^{13}/\sigma$.) Für den Extinktionskoeffizienten β^2 , der bei kleinen Werten von $\sigma^2/\epsilon^2 n^2$ (ϵ Dielektrizitätskonstante, n Frequenz) in erster Annäherung

$$\beta = \frac{\sigma}{2c\sqrt{\epsilon}}$$

lautet, erhält man also

$$\beta < 6 \cdot 10^{-6}$$

falls wir (den realen Verhältnissen entsprechend) $\epsilon = 8$ setzen. Das bedeutet, daß in einem derartigen Medium in 0,1 bzw. 1 km Entfernung vom Oszillator (Antenne) sich noch keine Auslöschung der Wellen fühlbar macht; man kann also hoffen, das Zehnfache der genannten Distanzen zu überwinden.

Der so gemessene Wert der Leitfähigkeit ist nun aber sehr wesentlich durch das in dem Gestein enthaltene Wasser mitbestimmt und stellt demgemäß gar keine für das Gestein

1) Von der Firma Voigt & Hochgesang (R. Brunnée) Göttingen.

2) l. c. p. 699 (Zentralbl. p. 234; Gerlands Beitr. p. 4).

charakteristische Konstante dar. Ich habe daher die Messung an getrockneten Gesteinen wiederholt. Die Proben wurden in einen Exsikkator gebracht und 15 Stunden im Vakuum gelassen. Bei der Messung befand sich die Probe ebenfalls in einem luftdicht abgeschlossenen Raum, um die beim Herausnehmen aus dem Exsikkator möglicherweise entstehende Oberflächenteuchtigkeit durch Nachtrocknen zu entfernen. Diese Vorsichtsmaßregel hat sich als überflüssig erwiesen. Die Verminderung der Leitfähigkeit durch Trocknung war so bedeutend, daß die Messung mit Gleichspannung (2 bzw. 220 Volt) und Spiegelgalvanometer vorgenommen werden mußte. Die Einstellung des Galvanometers war nunmehr völlig konstant. Die ganze Messungsreihe wurde zweimal ausgeführt; das zweite Mal war das Gestein statt 15 bloß 10 Stunden im Exsikkator gelassen worden. Das völlig übereinstimmende Resultat zeigt, daß 10 Stunden ausgereicht haben, um das ganze im Gestein enthaltene Wasser daraus zu entfernen (sofern es sich nicht in abgeschlossenen Hohlräumen befindet). Die so gemessenen Werte für die Leitfähigkeit (σ) sind in Tab. I enthalten.¹⁾ Die Werte für die feuchten Gesteine habe ich ihrem unbestimmten Charakter entsprechend in die Tabelle nicht aufgenommen.

Die Dielektrizitätskonstante wurde ebenfalls an getrockneten Proben mit der Nernstschen Methode bestimmt. Auch hier wurden zwei Messungsreihen aber an verschiedenen Plättchen vorgeommen. Die gute Übereinstimmung der Werte deutet auf ziemlich Homogenität des Materials. Man ersieht das klar aus den folgenden beliebig herausgegriffenen Beispielen:

Nr.	Gestein	Plättchen I		Plättchen II
		α	β	
10	Syenit	13,7	14	13—14
31	Quarzphyllit	8	8—9	11
33	Anhydrit	7	7	7
35	körniger Kalk	9	9	8—9

1) Die beiden in Nr. 8 angegebenen Werte stammen von zwei verschiedenen Proben (einem 2,5 cm langen Prisma und 0,08 cm dicken Plättchen) und deuten auf starke Inhomogenität des Gesteins.

Nr. 31 stellt die größte Inhomogenität dar, die bei diesen Messungen gefunden wurde. Der Meßkondensator war direkt auf Dielektrizitätskonstanten mit Hilfe von sieben verschiedenen Eichplättchen (Paraffin, Quarz \parallel , \perp , Kalkspat \parallel , \perp , Zirkon \parallel , \perp) geeicht; die so gefundenen Werte sind unter I β und II eingezeichnet. Die Werte Nr. 10 sind extrapoliert. Die Werte unter I α sind aus den Dimensionen des Kondensators unter Zugrundelegung des Quarz als Eichkörper berechnet worden.

Die Eichung wurde mehrmals während der Messungen wiederholt. Wo kein Wert der Dielektrizitätskonstante angegeben ist, konnte derselbe wegen zu großer Leitfähigkeit des Plättchens nicht genau ermittelt werden. Nur bei Nr. 4, 26 und 28 zerbrach das Plättchen vor der Messung. Der Fehler beträgt 10—20 Proz.; größere Genauigkeit hätte mit Hinblick auf die geringe Homogenität des Materials wenig Wert. Doch wäre — zwecks leichter Handhabung — bei Wiederholung derartiger Messungen die Verwendung größerer Gesteinsplättchen (größerer Kapazitäten) zu empfehlen.

Es wurde endlich die Leitfähigkeit einer kleinen Zahl von gesteinsbildenden Mineralien bestimmt¹⁾, und zwar von Biotit (aus Basalt), Gips, Spinell, Olivin, Zirkon, Aragonit, Titanit und Hypersthen und durchweg $\sigma < 10^2$ gefunden.

Tab. II enthält die Leitfähigkeit einer kleinen Anzahl von Erzen, die aus der kgl. Mineralienniederlage zu Freiberg i. S. stammen.²⁾ Hrn. Geh.-Rat R. Beck (Freiberg) bin ich für die freundliche Auswahl der Proben zu größtem Danke verpflichtet. Wie man sieht, besitzen die Erze Nr. 43 bis 52 metallische Leitfähigkeit, Nr. 53 bis 62 hingegen sind ganz ausgezeichnete Isolatoren. Speziell hervorgehoben sei die geringe Leitfähigkeit von Braun- und Steinkohle, die sich also dem Nachweis mittels meiner Methode leider entziehen.

Die Leitfähigkeit σ der überwiegenden Mehrzahl der trockenen Gesteine ist — wie Tab. I lehrt — kleiner als 10^5 ,

1) Die ich Hrn. Prof. Mügge (Göttingen) verdanke.

2) Auf die Wichtigkeit derartiger Messungen mit Hinblick auf die sogenannten „elektrischen Schürfmethode“ hat vor langer Zeit Th. Erhard („Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen“ 1885) hingewiesen.

Tabelle II.

Leitfähigkeit der Erze.

Nr.	Gestein	Fundort	σ	Anmerkung
43	Magnetkies	Bodenmais (Bayern)	$2 \cdot 10^{14}$	
44	Magneteisenerz (Rutschfläche)	Dannemora (Schweden)	10^{13}	
45	Magneteisenerz	St. Christoph zu Breiten- brunn in Sachsen	10^{12}	
46	Glanzeisenerz mit Magneteisenerz	Gellivaara (Schweden)	$5 \cdot 10^{10}$	
47	Bleiglanz (Bleichweif)	Freiberg	$2 \cdot 10^{13}$	
48	Bleiglanz	?	$2 \cdot 10^{12}$	
49	Buntkupfererz	Chile	$2 \cdot 10^{13}$	
50	Kupferkies	Kunz Kupfergrube auf Jeso (Hokkaido, Japan)	$5 \cdot 10^{13}$	
51	Schwefelkies	Rio (Insel Elba)	10^{14}	
52	Molybdänglanz	Kingsgate bei Gleen Innes (Neusüdwaales)	$2 \cdot 10^{11}$	
53	Brauneisenstein mit Spateisensteinkern	Grube Jean bei Wetzlar	10^4	$\epsilon = 10-11$
54	Roteisenstein (79,5 Fe)	Grube Eleonore bei Wetzlar	10^4	$\epsilon = \text{ca. } 25$
55	Oolithisches Roteisenerz	Canada	$2 \cdot 10^8$	
56	Blutstein	Platten (Böhmen)	$2 \cdot 10^5$	
57	Zinnober	Idria (Krain)	$< 5 \cdot 10^3$	
58	Zinkblende	Freiberg (Sachsen)	$7 \cdot 10^4$	
59	Antimonit	Mossiac (Frankreich)	$2 \cdot 10^4$	
60	Wolframit	Zinnwald bei Altenberg (Erzgebirge)	10^6	
61	Steinkohle	?	$< 5 \cdot 10^3$	
62	Braunkohle	?	$< 5 \cdot 10^3$	

bzw. kleiner als 10^2 . Dem entsprechen Werte von $\beta < 6 \cdot 10^{-7}$, bzw. $\beta < 6 \cdot 10^{-10}$; daraus folgt, daß auf Distanzen von 10 bzw. 10000 km von der Antenne keinerlei Extinktion der Wellen zu bemerken ist.

Fragen wir nun, inwieweit dieses günstige Resultat durch die Aufeinanderfolge verschiedener Gesteinsschichten modifiziert wird, so dürfen wir — wie eine einfache Abschätzung lehrt — die durch Verschiedenheiten der Leitfähigkeit bedingten Reflexionen völlig außer acht lassen. Von größerem Einfluß sind Verschiedenheiten der Dielektrizitätskonstante, worauf ich schon früher¹⁾ hingewiesen habe. Für $\sigma \leq 10^5$ und Schwingungsdauer $\tau \leq 3 \cdot 10^{-6}$ (entsprechend den in der Praxis verwandten Wellenlängen bis zu 1000 m), erhält man in dem extremen Falle $\epsilon_1 = 7$, $\epsilon_2 = 17$ für das Reflexionsvermögen r

$$r = 0,05;$$

für $\epsilon_1 = 7$, $\epsilon_2 = 10$ sinkt r bereits auf $r = 0,005$; bei der überwiegenden Mehrzahl der Kombinationen ist, es ganz zu vernachlässigen.

In sehr trockenen Gebieten — nur auf solche beziehen sich die obigen Ergebnisse — wird man also mit der Überwindung sehr großer Distanzen rechnen dürfen. So halte ich z. B. die Möglichkeit, auf unterirdischem Wege durch die Sahara hindurchzutelegraphieren auf Grund der durchgeführten Abschätzungen für sehr wahrscheinlich. Von der ungeheueren Trockenheit solcher Wüstengebiete erhält man einen Begriff, wenn man erfährt, daß beispielsweise in der Sahara Kamelsspuren vom Jahre 1877 im Jahre 1892 (also nach 15 Jahren) noch völlig deutlich zu erkennen waren. Dagegen wird berichtet, daß die Spur eines Wagens, den eine Goldsucherkarawane durch die Kalifornische Wüste führte, noch nach 11 Jahren so frisch war, als ob sie erst entstanden wäre.²⁾

Eine andere Frage ist, ob man in unseren regenreichen Gegenden an eine derartige drahtlose Telegraphie durch das Erdinnere auf große Distanzen denken kann. Auch hier wird man in größerer Tiefe auf Gebiete stoßen, die von den atmosphärischen Wässern nicht erreicht werden, wo also die

1) H. Löwy, l. c. p. 700.

2) Joh. Walther, „Das Gesetz der Wüstenbildung“ (herausgegeben mit Unterstützung der kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1900) p. 94.

in Tab. I angegebenen Werte in Kraft treten. Durch Verlegung des Wellenausbreitungsvorganges in jene Regionen wird man also auch hier mit der Überwindung größerer Distanzen rechnen dürfen, wie ich an anderem Orte des näheren zu zeigen versucht habe.¹⁾ Das letzte Wort in dieser Frage werden direkte Fernversuche nach Art der bereits unternommenen zu sprechen haben.

Göttingen, Juli 1911.

1) H. Löwy, „Systematische Erforschung des Erdinnern mittels elektrischer Wellen“, Zeitschr. f. prakt. Geologie 19. p. 279. 1911.

(Eingegangen 27. Juli 1911.)

**8. Über das Intensitätsverhältnis
der Serienlinien
des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum;
von Fritz Lunkenheimer.**

(Würzburger Dissertation.)

Vor etwa 2 Jahren veröffentlichten die Herren J. Stark und W. Steubing¹⁾ eine Arbeit, die — in Bestätigung einer früher von Hrn. Stark²⁾ dargelegten Ansicht — die Abhängigkeit des obengenannten Intensitätsverhältnisses von der Geschwindigkeit der lichtemittierenden Teilchen dartun sollte, eine Abhängigkeit derart, daß mit zunehmender Geschwindigkeit dieser Teilchen der Schwerpunkt der ausgestrahlten Energie mehr und mehr gegen Gebiete kurzer Wellen sich verschöbe.

Mit diesem Resultate standen die Ergebnisse des Hrn. Paschen³⁾, der auf photographischem Wege vorging, im Widerspruch, so daß es nicht überflüssig erscheinen konnte, weiteres Material zu sammeln. Über die von mir deshalb auf Vorschlag von Hrn. Geheimrat Wien angestellten Versuche ist nun im nachstehenden zu berichten, und wird der zunächst zu gebenden Skizzierung der benutzten Hilfsmittel die Besprechung der eigentlichen Beobachtungen und deren Resultate folgen.

A. Beschreibung der Hilfsmittel.

1. Kanalstrahlenröhre und damit zusammenhängende Apparatur.⁴⁾

Als Beobachtungsröhren *A* (Fig. 1) wurden Glasröhren von 35 mm lichter Weite und 40 cm Länge verwendet, deren

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 26. p. 918. 1908.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 431 ff. 1906.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

4) W. Wien, Ann. d. Phys. 23. p. 423. 1907.

Kathoden *k* aus — für die verschiedenen Röhren zwischen 2 und 6 cm an Länge variierenden — mit 3,5–5 mm weiten Bohrungen versehenen Eisenzylindern mit Aluminiumstirnen gebildet waren; als Anoden *a* fungierten Aluminiumzylinderchen von ca. 2 cm Höhe und 0,7 cm Durchmesser; die Durchführung und Befestigung der Leitungsdrähte ist aus der Skizze ersichtlich.

Zum Evakuieren diente die Gaedepumpe *G*; zwischen diese und das Beobachtungsrohr war bei *B* ein U-Rohr eingeschaltet, das durch eine Lösung fester Kohlensäure in Aceton oder durch flüssige Luft gekühlt werden konnte, und so eine Fernhaltung der Hg-Dämpfe der Pumpe erzielte. — Vorgepumpt

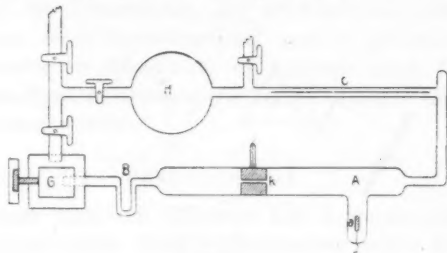


Fig. 1.

wurde mit der Gerykölpumpe, der auch das Evakuieren des Ballons *H* oblag; dieser stellte ein Vorratsgefäß für Wasserstoff dar, welcher durch die Kapillare *C* (von 150 cm Länge und etwa $\frac{1}{30}$ mm lichter Weite) in die Entladungsröhre strömte. *C* war, was aus der Zeichnung nicht ersichtlich ist, ebenfalls durch ein U-Rohr unterbrochen, das gekühlt werden konnte und bei einigen Versuchen mit Kokosnußkohle gefüllt war. Es lag an dem obengenannten U-Rohr *B* eng an, so daß eine Kühlung beider Rohre mittels eines Dewarbechers erfolgen konnte.

Was die Herstellung des Wasserstoffs betrifft, so wurde auf Reinheit große Sorgfalt verwandt; meist wurde Wasserstoff, entweder aus chemisch reinem Zink und ebensolcher Schwefelsäure im Kippschen Apparate, oder durch Elektrolyse reinsten Phosphorsäure im Schenkelrohr entwickelt, in alkalischer KMnO_4 -Lösung gewaschen und nach Entfernung des dabei

freiwerdenden Sauerstoffs durch ein 10 cm langes Platin-Asbestrohr über reinstem P_2O_5 getrocknet.

2. Photometer.

Die Konstruktion dieses Apparates erhellt aus nachstehender Skizze (Fig. 2):

I ist ein Kollimatorrohr von 18 cm Brennweite und 4,5 cm Öffnung und bildet mit dem Prisma P_1 — aus mittlerem Flint von 60° brechendem Winkel und 8×5 cm geschliffener Fläche — einen gewöhnlichen Spektralapparat von ansehnlicher Lichtstärke bei mäßiger Dispersion. Gegenüber P_1 steht ein diesem gleiches Prisma P_2 nebst zugehörigem Kollimator II ,

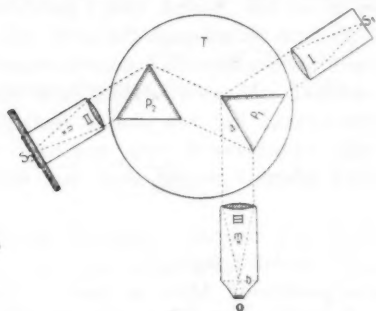


Fig. 2.

hinter dessen Spalt ein Photometerkeil auf einer Skala verschiebbar angeordnet ist. Die Fernrohre II und III gestatten außer der Bewegung um die durch den Mittelpunkt des Prismatischen T gehende Achse noch eine Drehung um je eine Achse, welche die Mittellinien eines jeden Fernrohres bei m bzw. n senkrecht schneidet, wodurch die Möglichkeit einer beliebigen Verrückung beider Fernrohre gewährleistet ist.

Die Justierung hat, von der für gewöhnliche Spektralapparate erforderlichen abgesehen, so zu erfolgen, daß die vom beleuchteten Spalt s_2 ausgehenden Strahlen nach stattgehabter Brechung in P_2 und Reflexion an der Fläche a des Prismas P_1 identisch mit den von s_1 kommenden und durch P_1 gebrochenen Strahlen ins Fernrohr III eintreten; wird dann von s_2 die obere, von s_1 die untere Spalthälfte verdeckt, so

kommen in der Brennebene von *III* die Spektren der zu vergleichenden Lichtquellen übereinander zustande, und kann das Ausphotometrieren mittels des Keils *k* bei Beobachtung durchs Okular *o* erfolgen. Handelt es sich um ein Spektrum von nur wenigen Linien in geeignetem Abstände, so können die Linien bei voller Spaltlänge auch nebeneinander angeordnet, und so photometriert werden.

Im allgemeinen jedoch¹⁾ hat es sich als zweckmäßig erwiesen, in der Fokalebene *b* Spaltblenden anzubringen, die nur die zu photometrierenden Gebiete freilassen, alles andere aber verdecken; auf diese Weise bleiben Fehler, die auf ungleicher Kontrastwirkung beruhen können, vermieden. Die Festsetzung der Dimensionen der erforderlichen Blenden erfolgte mittels einer vorübergehend nach *b* gebrachten, mit Teilung versehenen Glasplatte; es konnten dann die Breite der einzelnen Spektrallinien, sowie deren Abstände voneinander leicht abgelesen werden.

Photometerkeil.

Der schon mehrfach erwähnte Keil *k* wurde mittels des König-Martensschen Spektralphotometers unter Benutzung zweier 200 Volt-Nernstlampen geeicht; er zeigte innerhalb 3 Proz. keine Abweichung hinsichtlich seiner Absorption für die untersuchten Spektralbereiche bei ca. 6500, 6000 und 4900 Å.

Vergleichslichtquellen.

Was die Vergleichslichtquellen anbetrifft, so benutzte ich zwei verschiedene Anordnungen.

a) Nernstlampe.

Eine 220 Volt-Nernstlampe wurde in eine Messinghülse eingebaut, auf deren offenes Ende eine mit 1 mm weitem Schlitz versehene Kappe aufgesetzt wurde; hinter dem Schlitz,

¹⁾ So auch im Falle der vorliegenden Arbeit stets, wenn eine absichtliche Verunreinigung des H-Spektrums herbeigeführt wurde; meist auch schon wegen des mehr oder weniger stark hervortretenden sogenannten zweiten H-Spektrums.

dem Nernststift zugewendet, befanden sich zwei Mattscheiben, die das Licht diffus machten.

Die Linse L (Fig. 3) von ca. 20 cm Brennweite und 8 cm Öffnung war auf einem Halter befestigt, der längs eines, auf einem Holzsockel montierten Stahllineals — mit Millimeterteilung und Nonius — verschoben und mittels einer guten Schraube eingestellt werden konnte. P war ein geradsichtiges Flüssigkeitsprisma, durch welches hindurch ein kontinuierliches Spektrum als Abbildung des Spaltes S auf s_2 entworfen wurde.

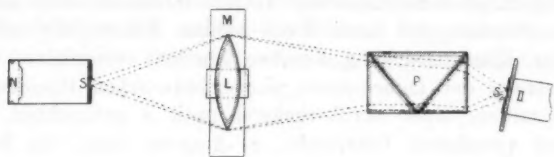


Fig. 3.

Durch Verschieben der Linse L längs des Lineals konnte eine Bewegung dieses Spektrums über s_2 hin, und somit das Einstellen eines, einem bestimmten Spektralbezirke angehörigen Lichtbündels ins Fernrohr II (Fig. 2) erlangt werden; da ich mich schließlich auf das Photometrieren der Linien H_α und H_β beschränkte, gewährleisteten zwei an M fixierte Anschläge das abwechselnde Sicher-Wiederauffinden der entsprechenden Spektralbereiche.

b) Geisslerrohr.

Das von mir benutzte Geisslerrohr unterschied sich von dem gewöhnlichen Typ nur dadurch, daß ein Ballon von ca. $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt mit dem Entladungsraum kommunizierte; dies hatte zur Folge, daß die bei Geisslerrohren geringen inneren Volumens häufig störend in die Erscheinung tretende Selbstevakuierung einflußlos wurde. Ich konnte mit dem so modifizierten Rohre stundenlang arbeiten, ohne nachregulieren zu müssen. Selbstverständlich war aber dennoch eine Kontrollvorrichtung angebracht, derart, daß die grünblaue Wasserstofflinie des Geisslerrohres unter Zuhilfenahme des König-Martensschen Spektralphotometers mit dem entsprechenden Spektralbereich einer kleinen 6 Volt-Lampe verglichen wurde;

die Spannung der Lampe konnte nach der Kompensationsmethode unter Hinzuziehung eines Normalelementes und eines Spiegelgalvanometers konstant gehalten werden. Um Fernrohrablesungen zu vermeiden, erfolgte die Spiegelablesung objektiv durch Projektion eines beleuchteten Spaltes über den Galvanometerspiegel auf eine an der gegenüber aufstrebenden Wand angebrachte Skala.

3. Gitteraufstellung.

Das im Besitze des hiesigen Instituts befindliche Rowlandsche Konkavgitter von $4 \times 8,5$ cm Öffnung mit 554 Strichen pro Millimeter und 332 cm Krümmungsradius benutzte ich, ähnlich wie C. Runge und F. Paschen¹⁾ dies angegeben.

I (Fig. 4) ist ein Objektiv von 18 cm Brennweite und 4,5 cm Öffnung, in dessen Brennpunkt der Spalt *s* steht. Das parallele Licht fällt auf das Gitter *G*, wo es gebeugt wird, und man hat es in der Hand, durch Drehen von *G* den erforderlichen Spektralbereich gewünschter Ordnung in der Gitternormalen austreten zu lassen; mittels des 25 cm-Objektivs *II* kommt dann in ca. $\frac{1}{2}$ m Abstand vom Gitter eine Abbildung des Spaltes zustande, an deren Stelle die photographische Platte zu bringen ist.

Diese Aufstellung ist sehr lichtstark und gestattet es, für H_α der zweiten und H_β und H_γ der dritten Ordnung bei mäßiger Entladenspannung den Dopplereffekt in 3—4 Stunden zu fixieren. Die Dispersion in der dritten Ordnung betrug etwa 22 \AA./mm , so daß das ganze nutzbare Spektrum auf eine Strecke von knapp $2\frac{1}{2}$ cm verteilt war.

Die Justierung erfolgte in der Weise, daß zunächst mittels einer feinkörnigen Mattscheibe der Bildort der einer Heraeus-

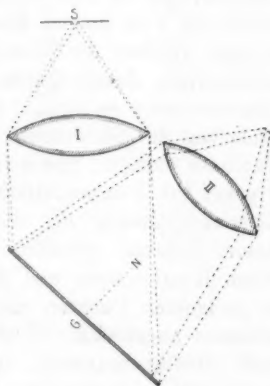


Fig. 4.

1) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 644. 1897.

schen Quecksilberlampe entstammenden beiden gelben Hg-Linien aufgesucht wurde; schienen diese nach einigen Korrekturen an der Linse- bzw. Gitterstellung gut, so wurde die Hg-Lampe entfernt, ein Haar senkrecht über den engen Spalt geklebt und die weitere Beleuchtung einer kontinuierlichen Lichtquelle (helle Lampe) übertragen.

Eine Verschiebung der Kassette in die Stellung, bei welcher das Haar durch die ganze Ausdehnung des erwünschten Spektralbereiches scharf abgebildet war, ergab eine Einstellung, die auf photographischem Wege nur wenig verbessert werden konnte.

B. Beobachtungen.

1. Subjektiv mit Photometer.

Bei den zunächst anzuführenden Beobachtungen stand das Photometer senkrecht zur Translationsrichtung der Kanalstrahlen, die in dem unter A. 1. beschriebenen Entladungsröhre mit 5 cm langem Kathodenzyylinder von 3,5 mm Bohrung erzeugt wurden; als Stromquelle diente ein kräftiges Hammerinduktorium, dessen Speisung durch acht Zellen einer Akkumulatornbatterie erfolgte. Die Entladespannung wurde durch Änderung des Gasdruckes jenseits der Wasserstoffzuführungskapillare variiert, und zwar zwischen 1 und 12 mm Funkenstrecke; die Pumpentätigkeit konnte durch Überwachung der Klemmenspannung des die Gaedepumpe treibenden Elektromotors konstant gehalten werden. — Um bei den erforderlichen Hantierungen und Ablesungen sehen zu können, waren an geeigneten Punkten unterbelastete Glühlampen mit Schutzschirmen angebracht; es wurde darauf geachtet, daß dieselben recht dürrig brannten, um die Augen fürs Photometrieren empfindlich zu halten.

Der Gang der Beobachtungen war folgender: Nachdem der Zustand im Entladerohr — nach der jeweiligen Druckänderung — hinsichtlich der Gasströmung stationär geworden und der erforderliche Spektralbereich der Vergleichslichtquelle eingestellt war, erfolgte eine genaue Ablesung der Spannung an der Funkenstrecke, sowie eine Kontrolle eventuell Regulierung der Klemmenspannung der Hilfsapparate (Pumpenmotor, Nernstlampe usw.).

Sodann wurde die eigentliche photometrische Einstellung und Ablesung gemacht und in der Regel dreimal wiederholt.

Vor Ausmessung der anderen Linien kehrten die vorerwähnten Ablesungen im selben Turnus jeweils wieder.

Die violette H -Linie (H_γ) blieb bald unberücksichtigt, da sie für mein Auge zu eindruckslos war, um einigermaßen zuverlässige Resultate erwarten zu lassen.

a) Nernstlampe als Vergleichslichtquelle.

Nachstehend gebe ich einige Tabellen über die erfolgten Ablesungen beim Durchströmen reinen Wasserstoffs durchs Entladerohr:

Tabelle 1.

Entladespannung in mm Funkenstrecke	Intensitäten in willkür- lichen Einheiten		Intensitäts- verhältnis
	H_α	H_β	$\frac{H_\beta}{H_\alpha}$
0,7	30	65	2,17
1	42	99	2,36
1,6	55	124	2,25
2	59	142	2,40
2,6	64	145	2,27
2,9	58	135	2,32
5,5	42	102	2,43
7	35	88	2,50
10,3	25	56	2,25

Tabelle 2.¹⁾

(Bei geringerer Belastung der Nernstlampe.)

1,2	45	83	1,85
3,5	52	93	1,78
6,8	35	70	2,00
9,4	26	47	1,80
10,2	35	63	1,80*
12,3	26	51	1,95*

* Mit höherer Stromstärke im Kanalstrahlenrohr.

1) Der Grund für die Verschiedenheit des Verhältnisses H_β/H_α in Tab. 1 und 2 liegt in der Verschiedenheit der Spektralverteilung der Nernstlampe.

Um nicht durch zu viele Tabellen zu ermüden, führe ich noch nachstehend eine Zahlengruppe an, die durch Mittelbildung aus acht Beobachtungssätzen gewonnen ist; die ursprünglichen Ablesungen wurden, wo erforderlich, auf die angeschriebene Spannung interpoliert.

Tabelle 3.

Entladespannung in mm Funkenstrecke	Intensitäten in willkür- lichen Einheiten		Intensitäts- verhältnis
	H_α	H_β	$\frac{H_\beta}{H_\alpha}$
0,8	30	56	1,85
1,5	50	91	1,82
2,1	60	112	1,87
2,5	72	135	1,88
3,4	51	94	1,85
4,0	49	92	1,87
6,0	40	73	1,82
9,2	28	53	1,90
12,5	19	36	1,90

Wie man sieht, kommen Abweichungen bis zu 15 Proz. vor; der subjektive Fehler der einzelnen Einstellung bei den obwaltenden Helligkeitsverhältnissen und der benutzten Spaltbreite von 1 mm betrug bis 7 Proz., wie ich mich durch wiederholtes Photometrieren eines Geisslerrohres in geeignetem Abstand vom Spalt überzeugte; hierin ist aber nicht die einzige Fehlerquelle zu erblicken, da die ganze Anlage nicht streng konstant ist, sondern kleine Schwankungen im Betriebe des Induktors, der Nernstlampe und des Pumpmotors vorkommen können.

Die Übereinstimmung ist also wohl als befriedigend, und das Resultat als mit der Konstanz des Intensitätsverhältnisses verträglich zu erachten.

b) Geisslerrohr als Vergleichslichtquelle.

Da die Farbe des Lichtes einer Geissleröhre ziemlich der der Kanalstrahlen entspricht, so ist auf nahezu gleiches Intensitätsverhältnis der Spektrallinien beider Lichtquellen zu schließen. Dadurch kann der Photometerkeil beim Ausmessen

beider Linien an ziemlich denselben Stellen benutzt werden, und da die Eichung des Keils, solange er mäßig absorbiert, genauer durchführbar ist als an Stellen hoher Absorption, so kann durch geeignete Wahl der Betriebsstromstärke des Geisslerrohres dieses günstige Gebiet dauernd nutzbar gemacht werden.

Ich füge eine Mittelwertstabelle an, die aus 10 Beobachtungssätzen an reinem Wasserstoff berechnet ist; die Ablesungen am Photometerkeil fanden, zwecks Wahrung größter Objektivität, durch einen Hilfsbeobachter statt.

Tabelle 4.

Entladespannung in mm Funkenstrecke	Intensitäten in willkür- lichen Einheiten		Intensitäts- verhältnis
	H_{α}	H_{β}	$\frac{H_{\beta}}{H_{\alpha}}$
0,7	52	55	1,06
1,3	84	87	1,04
2,2	113	123	1,09
3,0	90	96	1,07
4,5	78	82	1,05
7,2	55	59	1,07
10,1	42	45	1,08
12,8	30	33	1,10

Die Abweichungen sind hier bei den einzelnen Beobachtungen 3 Proz. geringer wie vorher; es läßt sich also auch hier kein Anhaltspunkt für eine Änderung des Intensitätsverhältnisses gewinnen.

Ich stellte nun noch einige Beobachtungen an, bei welchen der Wasserstoff durch fremde Gase — Luft oder Sauerstoff — absichtlich mehr oder weniger verunreinigt war; der Einstellungsfehler war hier etwas größer, da mit 0,3 mm breitem Spalte gearbeitet wurde; innerhalb 20 Proz. ergab sich auch jetzt Konstanz des Intensitätsverhältnisses.

2. Photographische Beobachtungen.

Senkrecht zur Translationsrichtung der Kanalstrahlen.

Von dem unter A. 1. beschriebenen Photometer wurde nur der aus I, P_1 und III (Fig. 2) bestehende Spektralapparat, der

auch zur Herstellung von Photogrammen eingerichtet war, benutzt; zwei kleine totalreflektierende Prismen wurden mit je einer ihrer Kathetenflächen so auf den Spalt jenes Spektralapparates aufgeklebt, daß ihre Hypotenusenflächen einander zugekehrt waren, also eine Reflexion von oben bzw. unten kommenden Lichtes in den Kollimator erfolgen konnte. So nahe als möglich an den Prismen waren senkrecht übereinander zwei Kanalstrahlenröhren des oben beschriebenen Typs (mit 2 cm langen Kathodenzyindern von 5 mm Bohrung) angebracht, die unabhängig voneinander in Gang gesetzt werden konnten; eine hierzu erforderliche zweite Gaedepumpe verdanke ich dem lebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Prof. Harms.

Die Röhren wurden abwechselnd mit einer 4000 Volt-Gleichstrommaschine und dem schon erwähnten Hammerinduktorium betrieben.

Die benutzte Kassette war horizontal verschiebbar und gestattete, 4—5 Aufnahmen auf einer Platte anzubringen. Nachdem zuvor mittels Okulars auf subjektiv nahezu gleiche Helligkeit eingestellt worden war, erfolgten die Expositionen bei der zuvor als günstig ausprobierten Belichtungsdauer von 30 Minuten; die einzelnen Aufnahmen unterschieden sich dadurch voneinander, daß die Stromstärke in dem einen Beobachtungsrohr (*a*) in angemessenen Grenzen variiert wurde, während die im anderen (*b*) konstant erhalten blieb. Hierdurch war dann eine Beurteilung der Güte der Platte möglich (Aufnahme von *b*) und außerdem befand sich unter den von *a* gewonnenen Photogrammen fast immer eines, das für eine Linie gleiche Schwärzung aufwies wie die Aufnahmen von *b*.

Die verwandten orthochromatischen Platten stammten von Wratten & Wainwright, Croydon (England), und wurden mittels Metol-Hydrochinon etwa vier Minuten lang entwickelt; die Ausmessung der Schwärzungen erfolgte am Hartmannschen Mikrophotometer.

Ich führe nachstehend eine Tabelle an, zwecks deren Aufstellung ich einige beliebige Aufnahmen aus dem umfangreichen Plattenmaterial herausgriff.

Tabelle 5.

Entladespannung in mm Funkenstrecke	Schwärzung		Schwärzungs- verhältnis
	H_α	H_β	$\frac{H_\beta}{H_\alpha}$
1,1	129	137	1,06
2,1	120	132	1,10
2,9	134	147	1,10
5,0	125	144	1,15
10,3	120	148	1,23
13,0	130	177	1,36

Von der Ausmessung der Linie H_γ wurde hier deshalb abgesehen, weil der Plattengrund in deren Nachbarschaft eine andere Schwärzung zeigte als bei H_α und H_β .

In der Tat ist hier ein bis zu 30 Proz. gehender Effekt in einer scheinbar den Ansichten des Hrn. Stark günstigen Richtung vorhanden; Aufnahmen, die mit $\frac{1}{20}$ mm breitem Spalt und einstündiger Expositionsdauer hergestellt wurden, ergaben dasselbe Resultat. Wie groß sich hieraus die effektive Änderung des Intensitätsverhältnisses berechnet, mag dahingestellt bleiben, da die Belichtungsarten beider Röhren durchaus verschieden (konstante, ununterbrochene Belichtung einerseits, in unbekannter Weise zeitlich variable und unterbrochene Belichtung andererseits), also die Schwärzungen miteinander nicht einmal direkt vergleichbar sind.

Um die Belichtungsart der bei den verschiedenen Spannungen erhaltenen Photogramme einander etwas mehr zu nähern, wurde dann noch eine große Anzahl Aufnahmen hergestellt, bei denen nur noch das Induktorium (jetzt mit Quecksilberturbinenunterbrecher) zur Anwendung kam; da sich die Platten bei den vorausgegangenen Messungen als durchaus gut und gleichmäßig erwiesen hatten, wurde nur noch an einem Rohre beobachtet. Wie aus Kurve 1, Fig. 5, hervorgeht, die die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Spannung dartut, ist der Charakter des darin ausgesprochenen Resultats derselbe, wie er aus Tab. 5 erhellt.

Daß die von den Herren Stark und Steubing behauptete Erscheinung hier vorläge, schien nicht recht wahrscheinlich,

da zwischen 1 und 4 mm Funkenstrecke, was etwa dem von den genannten Autoren untersuchten Spannungsbereich entspricht, die Abweichungen nur wenig zutage treten; andererseits ist mir aus inzwischen gemachten Versuchen bekannt, daß gerade bei den Spannungen, bei welchen der Anstieg des Schwärzungsverhältnisses am größten ist, der Dopplereffekt im Verhältnis zur ruhenden Intensität immer lichtschwächer wird¹⁾, so daß nur ein enormes Wachsen des Starkschen Intensitätsverhältnisses diesen relativ erhöhten Einfluß der ruhenden Intensität bei hoher Spannung kompensieren könnte.

Es schien deshalb geboten, die Untersuchungen weiter fortzusetzen, und wenn auch chronologisch getreu jetzt die Beschreibung der unter 3. mitgeteilten Methode zu erfolgen hätte, so möchte ich des Zusammenhanges wegen schon hier die den Abschluß meiner Arbeit bildenden

Beobachtungen in der Translationsrichtung der Kanalstrahlen

anführen.

Die Spektrogramme wurden mittels eines lichtstarken Steinheilschen Spektralapparates vom Öffnungsverhältnis 1:3 — mit Objektiven von 19,5 cm Brennweite und 7 cm Durchmesser —, dessen Achse 20° gegen die Richtung des Kanalstrahlenbündels geneigt war und auf dessen $\frac{1}{100}$ mm breiten Spalt mittels einer geeigneten Linse das Kanalstrahlenlicht gelenkt wurde, gewonnen; die Expositionszeit betrug ebenfalls eine Stunde.

Zur Photometrierung gelangte die Schwärzung der ruhenden Linien und gibt Kurve 2, Fig. 5, die Abhängigkeit des Schwärzungsverhältnisses von der Spannung wieder; Kurve 1 hat die p. 145 besprochene Bedeutung.

Die im vorigen Abschnitte ermittelte Änderung des Intensitätsverhältnisses ist also gar keine spezifische Eigenschaft

1) Die Integralschwärzung des Dopplerstreifens in Abhängigkeit von der Entladespannung nahm bei einer Aufnahme von 8,4 willkürlichen Einheiten bei 0,3 cm Funkenstrecke auf 1,4 willkürliche Einheiten bei 3 cm Funkenstrecke ab; dabei hatte die Breite des Streifens um höchstens 20 Proz. zugenommen, so daß auch die Integralintensität bedeutend zurückgegangen sein dürfte.

der bewegten Intensität, sondern findet sich ebenso bei der ruhenden Linie wieder.

Es dürfte hier wohl eine Änderung des Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von dem Gasdrucke vorliegen, ein Phänomen, das für Geissler-
röhren schon seit längerer Zeit behauptet wird; ich wurde in dieser Auffassung noch durch eine gelegentlich gemachte subjektive Beobachtung bestärkt: als ich nämlich Kanalstrahlen in einen Raum, dessen Druck zwischen etwa $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{1000}$ mm variiert werden konnte, fliegen ließ, erschienen die Strahlen stets bei dem höheren Druck intensiv rot, bei dem niederen aber stark blau, was nach Lage der Helligkeitsverhältnisse wohl kaum als Purkinje-Effekt gedeutet werden kann.

Aber auch außerdem dürfte die Erscheinung deshalb eine reelle Unterlage besitzen und nicht nur auf eine Platteneigenschaft zurückzuführen sein, weil sie sich als von der Expositionszeit gänzlich unabhängig erweist. Eine Variation der Belichtungszeit wurde schon p. 145 erwähnt; als weiteres Beispiel diene der Vergleich eines bei 16 stündiger Expositionszeit und 30 mm Funkenstrecke erhaltenen Gitterspektrogrammes mit einem bei zweistündiger Expositionszeit und 6 mm Funkenstrecke erhaltenen: das Schwärzungsverhältnis berechnet sich für $H_\beta:H_\alpha$ zu 1,45 bzw. 1,10.

Nun scheint allerdings mit diesen Ergebnissen der negative Ausfall der subjektiven Beobachtungen im Widerspruch zu stehen; aber es ist einerseits nicht sicher, ob die Änderung des Intensitätsverhältnisses, die aus jener des Schwärzungsverhältnisses abzuleiten wäre, aus den Fehlergrenzen überhaupt merklich heraustreten kann; andererseits wäre noch zu berücksichtigen, daß der Kathodenzyylinder zu den bei den subjektiven Beobachtungen benutzten Entladeröhren länger und enger gebohrt war, als dies bei den später zur photographischen

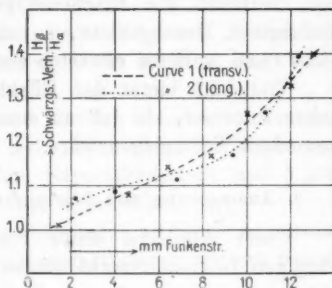


Fig. 5.

Methode verwandten Röhren geschah. Dies erfolgte ohne besonderen Grund, hatte aber bei der Gasdurchströmungsmethode jedenfalls zur Folge, daß der Druck im Beobachtungsraume bei den subjektiven Beobachtungen weniger variierte; außerdem verliefen die Erscheinungen hier auch noch in einem niedrigeren Druckgebiete, so daß eine Kongruenz überhaupt nicht ohne weiteres erwartet werden kann.

Vielleicht bietet der Effekt zunächst aber doch kein so hohes Interesse, als daß an einer restlosen Klärung desselben besonders viel gelegen wäre.

3. Ausmessung von Photogrammen des Dopplerstreifens.

Unter Annahme eines von der Geschwindigkeit unabhängigen Intensitätsverhältnisses zweier Wasserstofflinien läßt sich nicht auch auf eine Konstanz des Schwärzungsverhältnisses schließen, da die Abhängigkeit der Schwärzung von der einfallenden Intensität für verschiedene Spektralfarben verschieden ist. Vergleicht man aber in der Schwärzungskurve des Dopplerstreifens einer Wasserstofflinie zwei Stellen

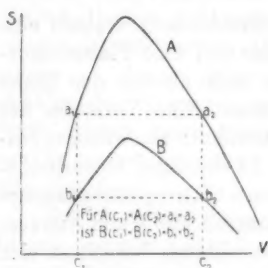


Fig. 6.

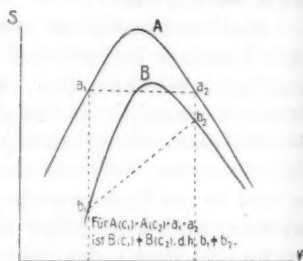


Fig. 7.

gleicher Schwärzung miteinander, die verschiedenen Geschwindigkeiten entsprechen, so müßten die denselben Geschwindigkeiten entsprechenden Schwärzungen in den Dopplerstreifen einer zweiten Linie ebenfalls gleich sein, wie in Fig. 6 dargestellt ist.

Bei einem Anstiege des Intensitätsverhältnisses im Sinne des Hrn. Stark hätten die Kurven auszusehen, wie in Fig. 7 schematisiert.

Es wurden nun Spektrogramme mittels dreier Spektrographen hergestellt und zwar

a) mit dem p. 146 erwähnten Steinheilschen Apparate.

(Dispersion bei H_β 48 Å./mm, bei H_γ 25,6 Å./mm.)

Einige der zum Vergleich herangezogenen Aufnahmen fertigte ich nicht selbst, sondern verdanke ich Hrn. Baerwald im hiesigen Institute.

Ich gebe unter Fig. 8 eine Kurve, die die Ausmessung eines Spektrogrammes¹⁾, das auf „Ultra-Rapid“-Platten von Schleußner bei zwei Stunden Expositionsdauer und 4 mm Funkenstrecke hergestellt ist, zum Ausdruck bringt.

Die Übereinstimmung ist innerhalb 10 Proz. zugunsten der Unabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses; weitere Resultate vgl. Tab. 6.

b) Photogramme eines Hilgerschen Quarzspektrographen.

(Dispersion bei H_β 39,3 Å./mm, bei H_γ 27,8 Å./mm.)

Hier war meist 6 stündige Expositionszeit erforderlich; ich benutzte die schon erwähnten englischen Platten, sah aber von einer Photometrierung des Dopplerstreifens bei H_α ab, da hier die Dispersion sehr gering war.

Fig. 9 veranschaulicht ein hier gewonnenes Resultat; die Schwankungen des Intensitätsverhältnisses betragen hier nur 7 Proz.

c) Gitterspektrogramme.

Bei Beschreibung der Gitteraufstellung (p. 139) wurde schon erwähnt, daß die benutzten Linien H_α der 2., H_β und H_γ der 3. Ordnung angehörten. Wie man sich durch Rechnung leicht überzeugt, kommt H_α 2. Ordnung ganz in die Nähe von H_γ 3. Ordnung zur Abbildung; außerdem sind die Breiten der zugehörigen Dopplerstreifen einander nahezu gleich.

1) Die Kurven geben die Opazität wieder; da nur Linien verglichen wurden, die jeweils einer einzigen Platte entstammten, so ist die Frage nach dem Plattenschleier gegenstandslos; die Fehlergrenze von 10 Proz. für die Opazität erweitert sich unter Zugrundelegen des Schwarzschildschen Gesetzes $S = \log k i^m t^n$ auf maximal 20 Proz. für die Intensität, da m zwischen 0,5 und 1 schwankt.

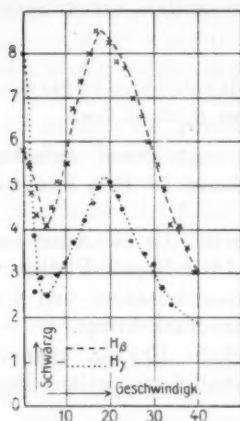


Fig. 8.

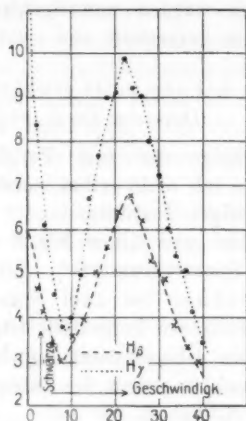


Fig. 9.

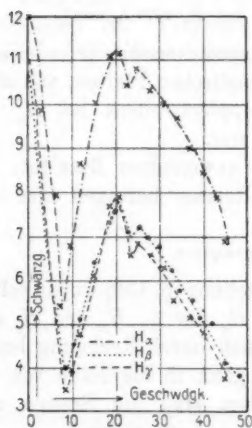


Fig. 10.

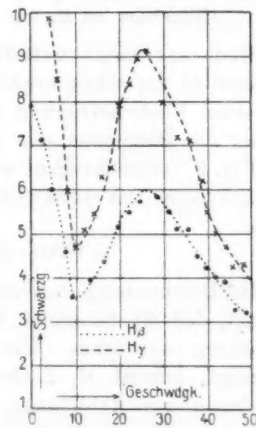


Fig. 11.

Es kamen Aufnahmen auf englischen und auf Schleußnerplatten zur Ausmessung; Figg. 10 und 11 stellen zwei so gewonnene Resultate dar.

Die Abweichungen der Tab. 6, in der eine größere Anzahl Versuchsergebnisse zusammengestellt sind, überschreiten

nie 10 Proz.; daß sie diesen Betrag erlangen können, ist verständlich, da die niedergelegten Zahlen die Verwendung je vierer Schwärzungspunkte involvieren.¹⁾

Tabelle 6.

Apparate	Wert der Geschwindigkeitsverhältnisse $c_2 : c_1$ (Fig. 6)				
	1,5	2	3	4	
Steinheil	0,90	0,90	0,97	1,00	$\left. \begin{array}{l} H_\gamma \\ H_\beta \end{array} \right\}$
"	1,02	1,10	1,05	1,08	
"	1,05	0,98	1,00	—	
Hilger	0,95	0,93	0,97	1,05	
"	0,95	0,93	0,95	0,95	
Gitter	0,97	1,05	1,00	0,92	
"	1,00	0,90	0,92	0,95	
"	0,96	0,90	0,90	0,92	
"	0,95	0,92	0,90	0,90	
"	1,00	1,00	1,03	1,06	
"	0,98	0,95	0,90	0,90	$\left. \begin{array}{l} H_\gamma \\ H_\alpha \end{array} \right\}$
"	1,00	1,00	0,92	0,93	
"	1,00	1,02	0,97	0,96	$\left. \begin{array}{l} H_\beta \\ H_\alpha \end{array} \right\}$
"	1,02	1,04	1,07	1,00	
"	0,98	1,00	0,92	0,94	
Mittel	0,98	0,97	0,96	0,97	

Die angeschriebenen Zahlen geben das Verhältnis

$$\frac{\text{Schwärzung von } H_\gamma}{\text{Schwärzung von } H_\beta} \text{ usw.}$$

an der Stelle c_2 zu dem Wert desselben Verhältnisses an der Stelle c_1 , wobei c_2/c_1 am Kopfe jeder Rubrik steht. Bei der Gültigkeit der Starkschen Voraussetzungen wären für die angeschriebenen Zahlen von links nach rechts hin wachsende Werte zu erwarten gewesen.

1) Auch aus dem Umstande, daß die Intensitätsmaxima für die verschiedenen Linien einer Doppleraufnahme bei ein und derselben Geschwindigkeit liegen, folgt die Unabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Geschwindigkeit; dieser Tatbestand wurde schon von Hrn. F. Paschen (Ann. d. Phys. 23. p. 247) gegen Hrn. Stark angeführt; meine Versuche bestätigen also die Paschenschen Messungen; im übrigen bemerke ich, daß sich umgekehrt die von Hrn. Paschen mitgeteilten Kurven zugunsten meiner Beobachtungen im Sinne der Tab. 6 aussprechen.

Zusammenfassung.

Die mitgeteilten Resultate sprechen innerhalb der Versuchsfehler für die Unabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Wasserstofflinien von der Geschwindigkeit der lichtaus-sendenden Teilchen; dagegen ist es wahrscheinlich gemacht, daß eine Änderung des Intensitätsverhältnisses mit dem Gasdrucke des Raumes, in dem das Leuchten statthat, erfolgt, eine Änderung, die sich in gleichem Maße auf ruhende und beliebig rasch bewegte Intensität erstreckt; vielleicht dürften von diesem letzteren Standpunkte aus die eingangs zitierten photometrischen Messungen der Herren Stark und Steubing ihre Erklärung finden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag von Hrn. Geheimrat Wien im Physikalischen Institut der Universität Würzburg in den Monaten Juni 1909 bis inkl. Dezember 1910 ausgeführt.

Ich möchte es mir an dieser Stelle nicht versagen, Hrn. Geheimrat W. Wien für seine Ratschläge und für sein stets reges Interesse an dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen; ebenso ist es mir eine Pflicht, Hrn. Prof. Harms für manch praktischen Wink und manche Gefälligkeit zu danken.

(Eingegangen 3. Juli 1911.)

der
befa
sch
lich
letz
und
end
eing
mä
Ein
Arb
bein
Ele
spek

den
nach
Feld
von
son

9. Untersuchungen
über die magneto-optischen Effekte bei Chlor
und Jod;
von A. Heurung.

(Würzburger Dissertation.)

(Hierzu Taf. I u. II.)

Während die magneto-optischen Versuche, die sich mit der Drehung der Polarisationssebene oder mit dem Zeemaneffekt befaßten, bei Stoffen, die ein Linienspektrum geben, sehr schöne Resultate ergeben haben, ist der Gewinn übersichtlicher Beobachtungen bei Stoffen mit Bandenlinien bis in die letzte Zeit sehr gering gewesen. Versuche von Righi¹⁾, Wood²⁾ und anderen haben über die auftretenden Erscheinungen keine endgültigen Erklärungen zugelassen. Erst in letzter Zeit haben eingehende Arbeiten von Becquerel³⁾ und Dufour⁴⁾ zahlenmäßig nachweisbare Veränderungen von Bandenlinien unter Einwirkung des magnetischen Feldes ergeben. Vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit den magneto-optischen Vorgängen beim Durchgang paralleler Lichtstrahlen durch Chlor und Jod, Elemente, die ja bekanntlich beide ein Bandenabsorptionsspektrum zeigen.

Die Versuche mit Chlor.

Das zur Untersuchung kommende Lichtstrahlenbündel war den Kraftlinien parallel; die Versuche galten speziell der Frage nach der Drehung der Polarisationssebene im magnetischen Feld und es sollte dabei die Abhängigkeit dieser Drehung von der Wellenlänge des Lichtes gemessen werden. Von besonderem Interesse ist diese Abhängigkeit im Absorptions-

1) A. Righi, Rend. Linc. (5a), p. 41, 333. 1898.

2) R. W. Wood, Phil. Mag. 10. p. 408. 1905; 14. p. 145. 1907.

3) J. Becquerel, Compt. rend. 145. p. 1150, 1412. 1907.

4) R. Dufour, Compt. rend. 146. p. 118, 229. 1908.

gebiet des Chlors. Es tritt hier die Frage auf, ob sich die Drehung in einer ähnlichen starken Weise bei Chlor beobachten läßt, wie bei einzelnen Absorptionslinien, z. B. den *D*-Linien des Natriumspektrums. Es möchte jetzt schon bemerkt werden, daß eine derartige starke Änderung in der Drehung der Polarisationssebene bei Chlor mit seinem Bandenspektrum nicht gefunden werden konnte, und daß auch weitere Untersuchungen bei Jod statt Chlor keine derartig starke Drehungen erkennen ließen, so daß wohl aus den Beobachtungen bei den einzelstehenden Absorptionslinien der Metalle keine Schlüsse auf ein ähnliches Verhalten bei Stoffen mit Absorptionsbandenspektren gezogen werden dürften.

Ein Spalt *S* (Fig. 1) wird von einer Lichtquelle *O*, die sich direkt hinter dem Spalt befindet, beleuchtet. Eine Linse,

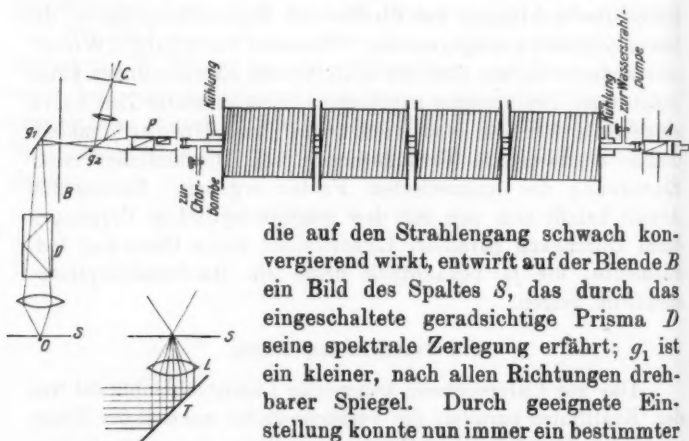


Fig. 1.

die auf den Strahlengang schwach konvergierend wirkt, entwirft auf der Blende *B* ein Bild des Spaltes *S*, das durch das eingeschaltete geradsichtige Prisma *D* seine spektrale Zerlegung erfährt; *g*₁ ist ein kleiner, nach allen Richtungen drehbarer Spiegel. Durch geeignete Einstellung konnte nun immer ein bestimmter Teil des Spektrums durch das Diaphragma *B* ausgeblendet werden. Verfolgt man den Strahlengang weiter, so geht das Licht schwach divergierend durch den vorderen Teil eines Halbschattenapparates, bestehend aus einer Blende, dem Polarisatornicol und dem ein wenig drehbaren Halbschattennicol; axial dazu ist die lange kupferne Versuchsröhre *R*, die zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases dient, justiert;

darauf folgt noch die andere Hälfte des Halbschattenapparates, bestehend aus dem Analysatornicol und einem Fernrohr, das auf den Halbschattennicol eingestellt wird. Auf einem in 400 Grade eingeteilten Teilkreise konnte noch eine Drehung von $\frac{1}{1000}$ Grad abgelesen werden. Über die ganze Röhre waren vier große hintereinandergeschaltete Magnetspulen geschoben. Bei Benützung von Sonnenlicht erfuhr die Beleuchtungsordnung eine kleine Änderung; durch einen mit Uhrwerk versehenen Heliostaten *T* und eine Linse *L* wurde das Sonnenlicht auf den oben erwähnten Spalt konzentriert; die weitere Anordnung blieb die gleiche.

Hinter dem Diaphragma *B* befand sich noch ein drehbarer Spiegel g_2 , der das von *B* herkommende Licht abblenden und zum Zweck der Wellenlängenbestimmung auf den Spalt eines Spektralapparates *C* werfen konnte.

Die Röhre aus Kupfer war 300 cm lang und wurde — zur Vermeidung einer Erwärmung von außen her von den Magnetspulen — mit einer weiteren Röhre umgeben, durch welche stetig ein abkühlender Wasserstrom floß. Den Verschuß an den Enden der Röhre, wie er sich nach verschiedenen Versuchen als der zweckmäßigste erwies, bildeten je eine dicke Glasplatte, die zwischen zwei Gummidichtungen in einer Schraubenmutter lag, durch welche die Glasplatten fest an die Röhre angepreßt wurden. Um die bei starkem Pressen auftretende störende Doppelbrechung des Glases bei diesen Verschußplatten möglichst aufzuheben, wurden die Gummidichtungen ziemlich dick gewählt. Um mit Leder zu dichten, müßten die Verschußmuttern stärker angezogen werden, wodurch sofort die Doppelbrechung sehr störend auftrat. Gummi wurde deshalb vorgezogen, obwohl er von Chlor bedeutend stärker als Leder angegriffen wurde. Zum möglichsten Schutze des Gummi — da, sowie dieser vom Chlor angegriffen wurde, sich sofort die Verschußgläser beschlagen haben — wurde folgende Anordnung (Fig. 2) gewählt, bei der eine möglichst kleine Oberfläche des Gummi mit dem Gas in Berührung kam.

Ein einige Zentimeter langes Messingröhrchen wurde mit dem einen Ende fest in die durchlochte Gummidichtung a_1 bis zur Berührung mit der Verschußglasplatte *b* geschoben; das andere Ende ragte noch ein Stück in die lange Versuchs-

röhre hinein, dieselbe von innen berührend. Es lag dadurch überall der Gummi entweder fest auf dem Verschlußglas, auf der Stirnfläche der Versuchsröhre oder der erwähnten Schutzhülse an, also dem Chlor sehr wenig Angriffsfläche darbietend. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln mußte der Verschluß fast nach jedem Versuche entfernt werden, um die Glasplatten reinigen zu können, was sehr zeitraubend war, hauptsächlich dadurch, weil sich jedesmal auch ein Nachjustieren der langen Versuchsröhre infolge der Abnahme des Verschlusses als nötig erwies.

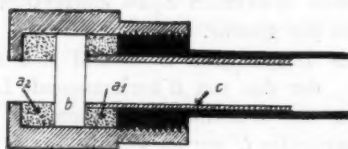


Fig. 2.

Die Röhre selbst war an beiden Enden und in der Mitte durch Unterlagen gestützt und konnte hier durch Keile und Schrauben die nötige Justierung erhalten. Einige Zentimeter von beiden Enden der Röhre entfernt lagen die Anschlüsse für die Chlorbombe und für die Wasserstrahlpumpe. In die Leitung zur Luftpumpe wurde noch ein Trockengefäß, ein Dreiwegehahn und ein kleines Quecksilbermanometer eingefügt.

Die Stahlbombe mit flüssigem Chlor — geliefert von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen — befand sich vollständig in einem großen Behälter unter Wasser; die Temperatur des Wassers gab dann mit Hilfe einer von Knietsch¹⁾ aufgestellten Kurve sofort die jeweilige Dampfspannung des Chlors. Auf diese Weise wurde die Verwendung eines Metallmanometers umgangen, dessen Verwendung bei Versuchen mit Chlor nicht ratsam erschien.

Die Lichtquellen, die bei den Versuchen zur Verwendung kamen, waren: 1. Quecksilberlampe von Heraeus, 2. Bogenlampe mit Effektkohlen und 3. Sonnenlicht. Die spektrale Zerlegung geschah durch ein geradsichtiges Prisma (mit Zimtsäureäthylester). Bei der hier schon beschriebenen Anordnung

1) R. Knietsch, Lieb. Ann. 259. p. 100. 1890.

ist ohne weiteres ersichtlich, daß man zur Beobachtung kein homogenes Licht erhielt, dazu war die Dispersion des geradsichtigen Prismas viel zu schwach. Nur wenn die Quecksilberlampe im Gebrauch war, erhielt man durch Isolierung der grünen Linie Homogenität des zur Untersuchung gelangenden Lichtes; das gelbe Linienpaar des Quecksilbers wurde zusammen bei der Beobachtung verwendet. Bei der Effektkohlenlampe kamen einzelne besonders helle Partien des Spektrums zur Verwendung, die sich jedoch auch immer aus einer Anzahl von hellen Spektrallinien zusammensetzten; hier wie bei der Benützung von Sonnenlicht umfaßte der jeweils zur Untersuchung kommende Spektralbereich zirka 20 μ .

Mit einem Spektralapparat von geringer Dispersion wurde jedesmal das in den Apparat gelangende Licht zuvor auf seine Wellenlänge gemessen; zu diesem Zwecke war die Anordnung getroffen, daß das durch das erste Diaphragma *B* (Fig. 1) ausgeblendete Lichtbündel — das dann weiter durch die Versuchsröhre ins Auge des Beobachters gelangt — durch einen kleinen drehbaren Spiegel abgeblendet und auf den Spalt des Spektralapparates geworfen wurde; die Skala des Spektralapparates war zuvor mit bekannten Linien geeicht worden.

Die Empfindlichkeit des bei den Versuchen benützten Halbschattenapparates von Lippich war sehr groß, so daß der wahrscheinliche Fehler wohl kaum mehr als eine halbe Minute betrug.

Der Magnet bestand aus vier 50 und 60 cm langen Spulen, die einen Gesamtwiderstand von $1\frac{3}{4}$ Ohm hatten. Zur Erregung des Feldes stand der Strom aus der Akkumulatorenbatterie des Instituts mit 70 Volt Spannung zur Verfügung. Maximal konnten also ca. 40 Amp. nutzbar gemacht werden. In den Stromkreis war noch ein Ampèremeter, ein Regulierwiderstand und ein Stromwender eingeschaltet.

Zur Messung der Feldstärke wurde die Röhre mit Wasser gefüllt. Aus der Verdet'schen Konstante (ω) und aus der beobachteten Drehung (α) berechnet sich das Produkt aus Feldstärke (h) und Röhrenlänge (l) zu:

$$h \cdot l = \frac{\alpha}{\omega}.$$

Die für die Drehung maßgebende Größe $h \cdot l$ ergab 175 000, woraus sich bei der Annahme von $l = 250$ cm eine Feldstärke von ca. 700 Einheiten ergibt. Diese Messung sollte die Feldstärke nur annähernd ergeben und wurde deshalb nicht mit der größten Genauigkeit ausgeführt, zumal auch die Messungen bei Chlor nicht absolute, sondern relative Werte ergeben sollten.

Die jedesmaligen Vorbereitungen zu den Versuchen mit Chlor gingen folgendermaßen vonstatten: Die Versuchsröhre wurde mit einer Wasserstrahlpumpe möglichst weit evakuiert. Ein kleines Quecksilbermanometer gestattete, die Röhre auf ihre Dichtigkeit hin zu prüfen. Hierauf wurde die Röhre gegen die Pumpe hin mit einem starken Messinghahn abgeschlossen und das Ventil der Chlorbombe geöffnet. Wenn die Versuche bei dem durch die jeweilige Temperatur des Wasserbades bedingten höchsten Dampfdruck des Chlors ausgeführt wurden, so war die Chlorbombe über die ganze Dauer des Versuches in Kommunikation mit der Versuchsröhre, so daß in dieser irgend eine Veränderung in der Dampfspannung während der Beobachtung ausgeschlossen war. Außerdem wurde auch beim Druck von einer Atmosphäre und weniger beobachtet. Nach Beendigung der Versuche wurde jedesmal ausgepumpt und die Röhre durch abwechselndes Auspumpen und Einleiten von trockener Luft von den Chlorresten befreit. Die Messinghähne wurden infolge der zerstörenden Einwirkung des Chlors häufig undicht und mußten deshalb immer von neuem eingeschliffen werden.

Der Verlauf einer Beobachtung selbst war der: Die Nullstellung des Analysators wurde sowohl zu Beginn, in der Mitte und am Ende eines jeden Versuches gemessen. Die Beobachtung der Drehung bei Einschaltung des Stromes wurde in den meisten Fällen je sechsmal wiederholt, und zwar durch Kommutation des Stromes sowohl nach der einen wie nach der andern Richtung hin. Die folgende Tabelle und die Kurve (Fig. 3) geben die beobachteten Drehungen wieder.

Spalte 1 gibt die Lichtquelle, Spalte 2 die Wellenlänge, bei der die Beobachtung stattfand, Spalte 3 die Dampfspannung des Chlors an; in Spalte 4 sind die beobachteten Drehungen registriert, während Spalte 5 die Drehungen umgerechnet auf gleichen Dampfdruck des Chlors und gleiche Feldstärke (nach-

dem durch Versuche die einfache proportionale Abhängigkeit der magnetischen Drehung von Stromstärke und von Dampfspannung in dem beobachteten Gebiet erwiesen war) und relativ bezogen auf die Drehung bei der Wellenlänge $546 \mu\mu$ (grüne Quecksilberlinie) angibt.

1	2	3	4	5
Beleuchtungsart	Mittlere Wellenlänge des Lichtes in $\mu\mu$	Dampfspannung des Chlors in Atm.	Beobachtete Drehung in Graden	Relative Drehung $\frac{\omega_\lambda}{\omega_{546}}$
Quecksilberdampf- lampe	578	5,45	0,567	0,831
	546	5,45	0,627	1
Bogenlampe mit Effektkohlen	640	1	0,076	0,606
	594	1	0,092	0,744
	525	1	0,130	1,143
Sonne	630	6,4	0,537	0,729
	585	6,4	0,581	0,793
	561	6,4	0,694	0,911
	550	6,4	0,720	0,961
	530	6,4	0,813	1,133
	518	6,4	0,852	1,207

Die Größenordnung der absoluten Drehung, die sich aus der durch die Drehung der Polarisationssebene bei Wasser bestimmten Feldstärke ergibt, beläuft sich auf $20 \cdot 10^{-6}$ bis $50 \cdot 10^{-6}$ Winkelminuten in dem beobachteten Gebiet. Wie aus der gezeichneten Kurve (Fig. 3) ersichtlich ist, steigt die Drehung der Polarisationssebene in der Richtung nach den kurzwelligeren Strahlen langsam an, wobei sie bei $518 \mu\mu$ etwa den doppelten Betrag erreicht wie bei $640 \mu\mu$. Auf dem Kurvenblatt ist die Grenze des Bandenabsorptionsgebietes von Chlor angezeigt. Das Absorptionsgebiet besteht nach Laird¹⁾ zwischen 545 und $480 \mu\mu$ aus kannelierten Banden, die nach Rot hin abgeschattigt sind. Gegen beide Enden des Bandenabsorptionsgebietes ist die Absorption sehr schwach. Neben

1) E. Laird, Astrophys. Journ. 14. p. 85. 1901.

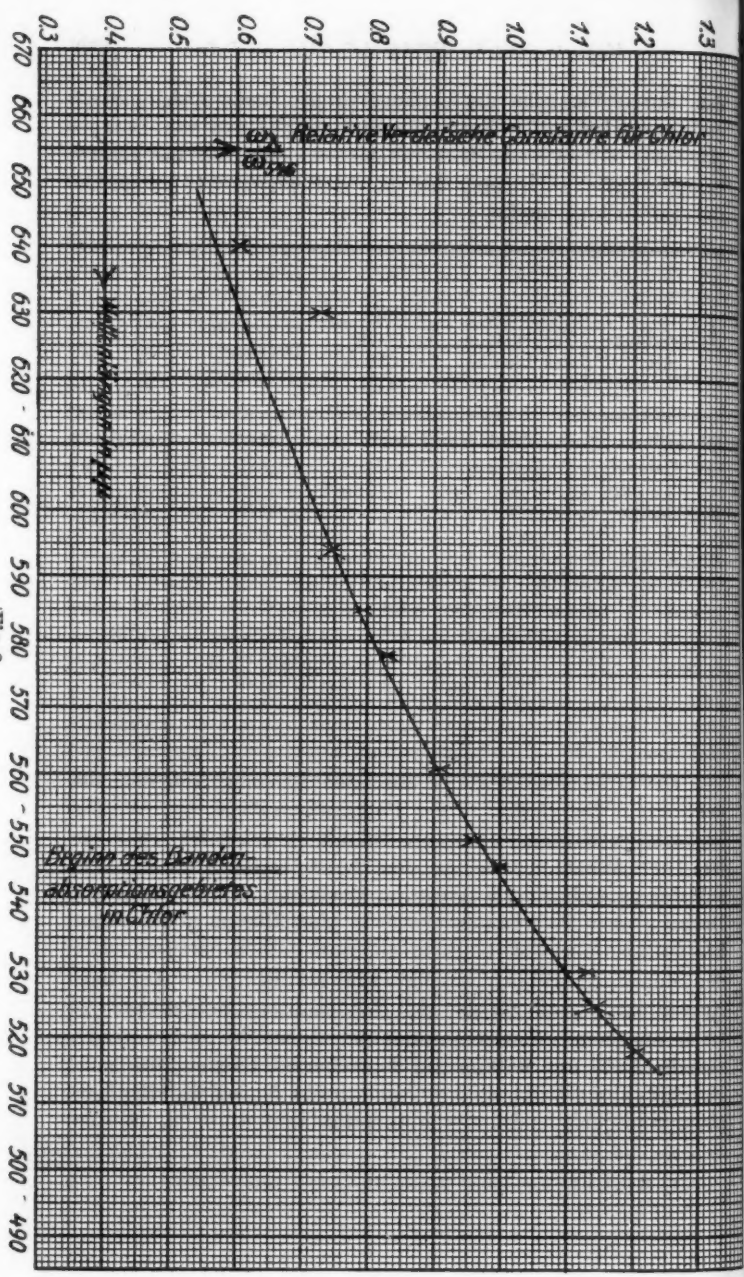


Fig. 8.

dieser Absorption besteht noch kontinuierliche Absorption im Ultraviolett, die bis $499\ \mu\mu$ ins sichtbare Spektrum hineinreicht, also noch über das eine Ende der Bandenabsorption übergreift.

Es ist auffallend, daß die Kurve beim Eintritt in das Absorptionsgebiet keine nennenswerte Veränderung zu erleiden scheint, wie es vielleicht nach den Beobachtungen an Elementen mit einzeln stehenden Absorptionslinien zu erwarten gewesen wäre. Das Verhalten der Bandenabsorptionsspektren gegenüber der Einwirkung des magnetischen Feldes scheint im allgemeinen überhaupt vollständig anders zu sein, wie das der Einzelabsorptionslinien; man betrachte auch die Unempfindlichkeit eines Teiles der Jodlinien im magnetischen Felde.¹⁾ Die oben registrierten Resultate, die ja nicht die Drehung einer einzigen Wellenlänge darstellen, sondern immer ein Mittel aus einer Anzahl von benachbarten Wellen, lassen wohl kaum einen Einfluß des Bandenabsorptionsgebietes des Chlors auf die Drehung der Polarisationssebene in seiner nächsten Umgebung erkennen. Allerdings sind bei Wellenlänge $518\ \mu\mu$, bis zu welcher sich die Beobachtungen erstreckten, die Absorptionslinien noch verhältnismäßig schwach. Erst bei der nächstweiteren Beobachtung bei ca. $510\ \mu\mu$ zeigte sich schon so starke Absorption, daß keine Messung mehr möglich war. Besonders groß konnte aber auch hier die Drehung nicht sein, da die noch vorhandene Lichtstärke zwar die dem weiteren Verlaufe der Kurve entsprechende Drehung nicht mehr erkennen ließ, eine größere Drehung jedoch noch gut zu messen gestattet hätte. Jenseits des Bandenabsorptionsgebietes machte kontinuierliche Absorption, die sich, aus dem Ultravioletten bis $499\ \mu\mu$ herreichend, noch über einen Teil des Bandenabsorptionsgebietes schob, eine Messung unmöglich.

Einige Versuche mit abgeänderter Aufstellung — hierbei wurde die spektrale Zerlegung mit einem Vier-Prismenapparat erst nach dem Durchgang des Lichtes durch die Chlorröhre vorgenommen — ergab bei den verschiedensten Dichten des Chlors (von ca. 6 Atmosphären herab bis auf $\frac{1}{4}$ Atmosphäre) kein anderes Verhalten der Drehung der Polarisationssebene

1) Vgl. p. 166.

in der Nähe des Bandenabsorptionsgebietes, als es die oben bezeichneten Ergebnisse zeigen.

Da nun die bestehende Anordnung Untersuchungen bei größerer Dichte des Gases und stärkerem magnetischen Felde nicht zuließ, mußte für die weiteren Versuche eine abgeänderte Aufstellung der Apparate benützt werden; hierbei wurde auch infolge der nur äußerst schwer zu erreichenden großen Dichte des Chlors — die wünschenswert war, wenn andererseits die Länge der Versuchsröhre bedeutend verkürzt wurde — statt Chlor Jod gewählt. Die weiteren Kapitel geben nun die Untersuchungen mit Joddampf wieder.

Die Versuche mit Jod.

Die neue Anordnung für die Untersuchungen mit Jod zeigt Fig. 4. Licht, das von einer Bogenlampe *L* herkommt,

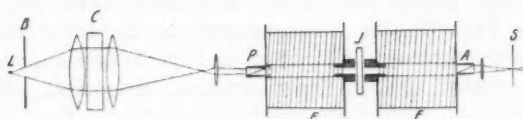


Fig. 4.

wird durch ein Kondensorsystem *C* gesammelt, durch eine weitere Linse annähernd parallel gemacht und geht so durch den Polarisator Nicol *P*, durch den in Richtung der Kraftlinien durchbohrten Elektromagneten *E*, durch die zwischen den Polschuhen befindliche Glasröhre mit Jod, darauf durch den drehbaren Analysator Nicol *A*, worauf es von einer Linse auf den Spalt *S* eines Vier-Prismenspektralapparates konzentriert wird.

1. *Die Jodröhre.* Es wurden möglichst dünnwandige Glasröhrchen verwendet, und solche Stellen ausgesucht, an denen die störende Doppelbrechung des Glases genügend klein war. In eine solche Röhre von ca. 10 mm lichter Weite und etwa 8 cm Länge wurde das Jod gebracht und die Röhre dann möglichst gut mit einer Quecksilberpumpe evakuiert. Während des Auspumpens wurde das Jod von einer Stelle der Röhre zu einer anderen überdestilliert, um etwaige eingeschlossene Gase hierdurch zu entfernen. Eine weitgehende Evakuierung

war für die Versuche von sehr großem Einflusse; Wood¹⁾ wies in einer Arbeit über die Drehung der Polarisationssebene im magnetischen Felde bei Verwendung von Natriumdampf schon darauf hin, wie sehr schon eine auch nur äußerst geringe Beimengung eines anderen Gases den im Magnetfelde auftretenden Effekt vermindert. Vergleichende Beobachtungen, die an einigen Linien des Jodabsorptionsspektrums mit dem Stufengitter angestellt wurden, zeigten auch deutlich, daß diese Linien mit einer sehr gut evakuierten Versuchsröhre feiner erhalten wurden, als mit einer wenig oder überhaupt nicht evakuierten Röhre.

Die Glasröhre wurde in eine Messingröhre geschoben, die eine (Fig. 5) seitliche Bohrung besaß; an dieser Stelle befand sich die Röhre zwischen den Magnetpolen. Zwischen Messing und Glas befand sich noch eine Lage von Asbest; in einem seitlichen Ansatz konnte ein kleines Thermometer angebracht werden. Etwa 15 cm unterhalb der Röhre befand sich der ganzen Länge der Röhre nach eine Anzahl kleiner Gasflämmchen; durch diese gleichmäßig auf die ganze Röhre verteilte Heizung gelang es, die Jodröhre so gleichmäßig zu erwärmen, daß die Dichte des Joddampfes lange Zeit unverändert blieb und daß an der Stelle zwischen den Magnetpolen sich nicht die geringste Menge Jod niederschlug, so daß stundenlang ohne Störung beobachtet werden konnte. Die Jodröhre lag nun so zwischen den Polen, daß ihre Achse senkrecht zur Bohrung und zum Strahlengange war. Außerdem wurde der Polarisator so gestellt, daß die Polarisationssebene des Lichtes parallel mit der Achse der Jodröhre war. In diesem Falle war die durch das Glas hervorgerufene Doppelbrechung so minimal, daß sie bei den Versuchen nicht mehr störend wirkte. Wie Versuche überzeugten, war auch die durch das Glas hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene im magnetischen Felde so gering, daß sie bei den Beobachtungen mit Jod außer acht gelassen werden konnte.

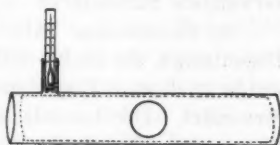


Fig. 5.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 10. p. 408. 1905.

2. *Das Magnetfeld.* Der zur Untersuchung verwendete Faradaysche Magnet erlaubte vorübergehend Stromstärken bis zu 55 Amp. zu verwenden. Zu den photographischen Aufnahmen jedoch, die längere Expositionszeit erforderten, wurde um die starke Erwärmung der Magnetspulen zu verhüten, nur ein Strom von 20 Amp. benützt. Der Abstand der Pole war 17 mm, bedingt durch die Weite der Jodröhre und des diese umgebenden Messingröhrchens. Die Feldstärke des Magneten wurde sowohl mit Hilfe der Widerstandsänderung einer geeichten Wismutspirale als auch durch Drehung der Polarisationssebene mit Hilfe der Verdetschen Konstanten für Wasser und Schwefelkohlenstoff gefunden. Die maximale Feldstärke betrug für den Abstand der Polschuhe = 17 mm bei 55 Amp. ca. 11000 Einheiten, bei 20 Amp. — die beim Photographieren verwendete Stromstärke — ca. 8000 Einheiten.

3. *Lichtquellen.* Als Lichtquelle diente eine Zeissische Bogenlampe, die ca. 25—30 Amp. verbrauchte. Vorübergehend wurde auch eine Bogenlampe mit Siemensschen Effektkohlen verwendet. Der leitende Gedanke hierbei war, eine der vielen Linien des Effektkohlenbogens möchte sich in unmittelbarer Nähe einer Jodabsorptionslinie befinden, wodurch mit einer solchen einzelnen homogenen Linie eine etwaige Veränderung leichter konstatiert werden konnte, als bei dem kontinuierlichen spektralen Hintergrund eines gewöhnlichen Bogenlampenbogens. Die Spektrallinien des Effektkohlenbogens waren jedoch noch viel zu breit für die feinen Jodabsorptionslinien, so daß in dieser Richtung keine weiteren Versuche angestellt wurden.

4. *Die Optik der Versuchsanordnung.* Um möglichst geringen Verlust an Licht zu haben, mußte die ganze optische Anordnung möglichst genau zentriert werden; es wurde dies in bekannter Weise dadurch erreicht, daß alle Linsen und Blenden bis auf ihre Mitte abgedeckt wurden und so die Einstellung bewerkstelligt wurde. Zur spektralen Untersuchung stand sowohl ein Spektralapparat mit vier Prismen wie ein Rowlandsches Konkavgitter zur Verfügung. Mit letzterem wurden nur subjektive Beobachtungen angestellt. Photographische Aufnahmen wurden zuerst mit dem Vier-Prismenapparat gemacht; später wurde noch mit einem großen Michelson-

schen Stufengitter von 28 Glasplatten gearbeitet. Eine Beschreibung der erweiterten Anordnung mit dem Stufengitter erfolgt weiter unten.

5. *Beobachtungen parallel zu den Kraftlinien.* Einige Zeit vor Beginn eines Versuches wurde die Röhre mit Jod schwach angewärmt, bis sich ein stationärer Zustand in der Dampfdichte des Jodes gebildet hatte. Mittels des an die Röhre angebrachten Thermometers konnte die Temperatur des Dampfes ersehen werden. Aus späteren Versuchen ergab sich, daß der günstigste Effekt bei einer Temperatur von ca. 90° eintrat; sowohl größere wie geringere Dichte des Joddampfes verringerten den Effekt. Bei 90° war die Dichte des Dampfes noch nicht groß, der Joddampf erschien schwach violett und die Absorptionslinien hoben sich noch nicht sehr kräftig vom hellen Grunde des Spektrums ab.

Wenn die Nicols gekreuzt wurden und das Magnetfeld erregt war, so trat schon bei ziemlich schwachen Feldern eine Aufhellung im grünen Teil des Spektrums, das etwa zwischen den Quecksilberlinien $\lambda = 546 \mu\mu$ und $\lambda = 491 \mu\mu$ liegt, ein. Bei Verwendung von einem Magnetstrom von 20 Amp., dem die Feldstärke von ca. 8000 Einheiten entspricht, war die Aufhellung in diesem grünen Gebiete so genügend hell, daß helle und dunkle Partien gut unterschieden werden konnten. Diese Aufhellung wurde photographisch zugleich mit dem Jodabsorptionsspektrum, das infolge eines in den Strahlengang eingeschalteten Prismas direkt über das „Magnetspektrum“ auf der photographischen Platte zu liegen kam, aufgenommen. Zu allen photographischen Aufnahmen wurde die orthochromatische Platte „Panchromatik“ der Firma Wratten & Wainwright benützt, die nach Versuchen mit einigen anderen Plattensorten als die für vorliegende Versuche am geeignetsten und besten gefunden wurde. Auch das Korn der Platte ist sehr fein, was bei der Kleinheit der Originalaufnahmen und der dadurch bedingten nachträglichen Vergrößerung auch von Wert war. Die Exposition der Aufnahmen des Magnetspektrums waren verhältnismäßig kurz; sie lag zwischen 5 und 10 Minuten. Wie die Aufnahmen *A* (vgl. Taf. I) erkennen lassen, verhalten sich die Absorptionslinien des Jods ganz verschieden dem magnetischen Felde gegenüber. Während eine Aufhellung des

Gesichtsfeldes im roten und gelben Teil des Absorptionsspektrums nach den gemachten subjektiven Beobachtungen kaum wahrscheinlich zu sein scheint (eine vielleicht nur vermeintliche minimale Aufhellung dürfte dem Drehungsvermögen des Glases der Jodröhre oder dem etwas veränderten Brennen der Bogenlampe bei Erregung des Feldes zuzuschreiben sein), ist die Aufhellung im grünen Teil als sehr gut bemerkbar zu bezeichnen; die Stärke dieser Aufhellung steigt von rot her an, um dann in einem Umfange von etwa $30\ \mu\mu$ gleich hell zu bleiben und dann noch kurz vor dem Ende der Absorption rasch abzuklingen. Von dieser Aufhellung heben sich Absorptionslinien deutlich ab. In dem grünen Teil des Absorptionsspektrums verhalten sich anscheinend die verschiedenen Absorptionslinien wieder sehr verschieden. Im Absorptionsspektrum treten bei der verwendeten Dampfdichte fast nur die Kanten besonders deutlich ab, die übrigen Absorptionslinien scheinen dagegen so eng beisammen zu liegen, daß kaum eine einzeln sichtbar erscheint. Vollständig anders in dem durch das Magnetfeld hervorgerufenen Spektrum. Hier sind ja wohl auch die Kanten teilweise deutlich ausgeprägt, andererseits treten jedoch ganz deutlich einige schwarze Linien innerhalb einzelner Banden heraus. Auch scheinen sich in einem Teile des Magnetspektrums (gegen blau hin) einige Kanten des Absorptionsspektrums nicht mehr schwarz fortzusetzen. Ob hier eine direkte Aufhellung der Linie oder vielleicht eine Verschiebung der Kante infolge der magnetischen Einwirkung stattgefunden hat, läßt sich nicht entscheiden. Noch viel weniger ist dies natürlich der Fall bei den vielen feinen Linien der Bande. Die bisher verwendete Dispersion ließ genaue Betrachtungen einzelner Linien nicht zu.

In erster Linie interessiert nun, wie das Licht an den verschiedenen Stellen der Aufhellung des Magnetspektrums polarisiert ist. Es zeigte sich, daß die Aufhellung durch das Nachdrehen des Analysators an keiner Stelle des Spektrums zum Verschwinden gebracht werden konnte. Auch bei der Erwägung, daß eine der sich aufhellenden Stellen des Spektrums unter dem Einfluß einer Anzahl Absorptionslinien steht, darf man wohl annehmen, daß die durch die hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene, wenn man die Aufhellung

dafür ansehen will, das Licht an dieser Stelle doch wieder linear polarisiert bleibt und sich nur die drehende Wirkung der verschiedenen Absorptionslinien an dieser Stelle summiert. Es wurde nun zuerst vermutet, ob die durch die zylindrische Form der Glasröhre allerdings geringe bedingte Verschiedenheit der Schichtdicke des Joddampfes die Ursache von der Nicht-auslöschbarkeit des Magnetspektrums sei. Die Jodröhre wurde deshalb bis auf eine ganz kleine runde Blende abgedeckt, wodurch also praktisch nur eine gleich dicke Schicht durchstrahlt wurde. Auch hierbei ließ sich die Aufhellung nicht durch Nachdrehen des analysierenden Nicols auslöschen. — Ein nächster Versuch ging nun unter der Annahme, die Aufhellung bestehe aus Licht, dessen Schwingungsbahn elliptisch ist, dahin, durch eine Kompensationsvorrichtung das anscheinend nicht mehr linear polarisierte Licht wieder zu linear polarisiertem Lichte zurückzuführen. In Ermangelung des in diesem Falle am geeignetsten Soleil-Babinetschen Kompensator wurde nach dem von Sénarmont¹⁾ angegebenen Verfahren eine $\lambda/4$ -Glimmerplatte vor dem Analysator angebracht; durch Drehen sowohl der Glimmerplatte um ihre Normale als auch durch Drehen des analysierenden Nicols muß bei elliptischem Lichte wieder Dunkelheit hergestellt werden können, wenn die Hauptschwingungsrichtungen der Glimmerplatte mit den Hauptachsen der elliptischen Erregungsbahn des auffallenden Lichtes zusammenfallen; dabei bekommen die rechtwinkligen Komponenten des elliptischen Lichtes eine Phasendifferenz von Null oder π und setzen sich nach dem Austreten aus der Glimmerplatte zu linear polarisiertem Lichte zusammen; dieses kann dann von dem analysierenden Nicol in einer bestimmten Stellung, die von dem Verhältnis der Hauptachsen des elliptischen Lichtes abhängig ist, ausgelöscht werden. Auf diese Art sollte, wenn an irgend einer Stelle des Magnetspektrums Licht von bestimmter elliptischer Schwingungsbahn vorhanden ist, durch geeignetes Drehen der $\lambda/4$ -Platte und des Analysators Dunkelheit hergestellt werden können. Zugleich wurde auch — elliptisches Licht vorausgesetzt — versucht, durch

1) Sénarmont, Ann. Chim. Phys. p. 73, 337. 1840; Pogg. Ann. Erg.-Bd. 1. p. 451. 1842.

folgende Überlegung einen Anhaltspunkt über das Verhältnis der Achsen des elliptischen Lichtes zu bekommen.

Angenommen, Licht irgend einer Wellenlänge aus dem Aufhellungsgebiet des Magnetspektrums sei elliptisch polarisiert. Die Komponenten dieses elliptischen Lichtes seien

$$x = a \cos \alpha,$$

$$y = b \cos(\alpha + \delta) = b(\cos \alpha \cos \delta - \sin \alpha \sin \delta),$$

zerlegt in linear und zirkular polarisiertes Licht, gibt

I linear

$$x = a_1 \cos \alpha$$

$$y = b_1 \cos \alpha$$

II zirkular

$$x = a_2 \cos \alpha$$

$$y = a_2 \sin \alpha;$$

hieraus erhält man

$$a = a_1 + a_2, \quad b_1 = b \cos \delta, \quad a_2 = b \sin \delta, \quad \frac{b_1}{a_2} = \cotg \delta.$$

Stellt man nun den analysierenden Nicol (natürlich ohne Glimmerplatte), während das Magnetfeld erregt ist, so, daß das Gesichtsfeld an der betrachteten Wellenlänge am hellsten ist, dann fällt die Polarisationsrichtung des Nicols mit der Ebene des linear polarisierten Lichtes I zusammen, wobei die eine Komponente des linear polarisierten Lichtes gleich 0 ist ($x = a_1 \cos \alpha = 0$). Die Intensität vom linearen Licht ist dann b_1^2 und hierzu ist noch die (in jeder Stellung des Nicols gleichbleibende) Intensität des zirkularen Lichtes $II = a_2^2$ zu addieren. Wird der Nicol um 90° gedreht, dann ist das lineare Licht vollständig ausgelöscht und es bleibt nur der zirkulare Teil $= a_2^2$ übrig.

Das Verhältnis A der Intensitäten bei diesen zwei Stellungen, in der einen ein Maximum, in der andern ein Minimum, ist dann

$$A = \frac{\text{Maximum}}{\text{Minimum}} = \frac{b_1^2 + a_2^2}{a_2^2} = \frac{b_1^2}{a_2^2} + 1 = \cotg^2 \delta + 1,$$

$$A = \frac{1}{\sin^2 \delta}, \quad \sin \delta = \sqrt{\frac{1}{A}}.$$

A = Intensitätsmaximum: Intensitätsminimum wurde photometrisch bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde vor den Spalt des Spektralapparates ein zweiter Spalt angebracht, hinter dem

ein Photometerkeil verschiebbar war. Durch Reflexion am letzten Prisma des Spektralapparates wurde ein dem zu untersuchenden Spektralteil gleichfarbiges Vergleichslicht über das Spektrum geworfen. In der Okularblende befand sich ein Spalt, der bei Messungen an einer bestimmten Stelle des Spektrums diese Stelle auszublenden gestattete. Der Photometerkeil wurde nun so verschoben, daß in den beiden oben erwähnten Stellungen des Nicols sowohl das Maximum wie das Minimum auf gleiche Helligkeit mit dem Vergleichslicht gebracht wurde. Mit einem Spektralphotometer wurde dann die Eichung des Keiles vorgenommen. Unter Übergehung der hierzu notwendigen Ausrechnungen erhielt man für drei verschiedene Stellen von nahezu gleicher Helligkeit im grünen Magnetspektrum bei einer bestimmten Feldstärke den mittleren Wert:

$$A = \frac{\text{Maximum}}{\text{Minimum}} = 84,4;$$

daraus nach dem früheren $\sin \delta = \sqrt{1/84,4}$

$$\delta = 6^{\circ} 15',$$

d. h. der Phasenwinkel des elliptischen Lichtes betrug $6^{\circ} 15'$. Hieraus läßt sich auch die Dicke δ einer diese Phasenverschiebung besitzende Glimmerplatte berechnen: Die Dicke für $\pi/2$ ist

$$0,032 \text{ mm},$$

für δ also

$$d = \frac{0,032 \delta}{90} = 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Weder mit einem solchen Glimmerblättchen noch mit einer $\lambda/4$ -Platte nach dem Sénarmontschen Verfahren, noch auch mit anderen Glimmerblättchen verschiedener Dicke konnte Auslöschung an irgend einer Stelle des Magnetspektrums erreicht werden. Des ferneren wurde noch eine kleine Abänderung der Versuchsanordnung unternommen, wie sie von Dufour¹⁾ bei Untersuchungen des Zeemaneffektes bei Fluoriden und Chloriden von Calcium usw. mit Erfolg verwendet wurde. Die Anordnung bestand in der Zwischenschaltung einer $\lambda/4$ - und einer

1) A. Dufour, Compt. rend. 146. p. 118, 229. 1908.

$\lambda/2$ Platte vor den Analysator, wobei die $\lambda/2$ -Platte nur die Hälfte des Gesichtsfeldes überdeckte. Hiermit gelänge es, auf der photographischen Platte zwei übereinanderliegende Aufnahmen zu erhalten, wo bei der *einen* eine Auslöschung von linkszirkular polarisiertem Licht an der untersuchten Spektrallinie, bei der anderen eine Auslöschung von rechtszirkular polarisiertem Licht erfolgt war. Diese Versuchsanordnung brachte jedoch keinen Gewinn.

Der Gang der bisherigen Untersuchung wies nun vor allem auf eine Anwendung von höherer Dispersion hin. Ein kurzer Versuch sei jedoch vorher hier noch erwähnt. Die Jodröhre wurde nach und nach immer stärker erwärmt, bis die Absorption des Dampfes im grünen Teil des Spektrums schon einem breiten schwarzen Bande glich. Während nun der Joddampf allmählich an Dichte zunahm, wurde bei gekreuzten Nicols das Magnetfeld erregt, um im roten und — besonders außerhalb des Absorptionsgebietes — im violetten Teile nach einer Drehung der Polarisationssebene zu suchen, wie sie ja bei Chlor im absorptionslosen Teile des Spektrums zu beobachten war. Hiervon zeigte sich jedoch nicht die geringste Spur, wohl weil $l \cdot h$ zu klein, die Anordnung hierfür also nicht empfindlich genug war.

Der Zweck der neuen Anordnung war, die Absorptionslinien des Jods mit Hilfe einer großen Dispersion so zu trennen, daß sie einzeln beobachtet werden konnten. Das Michelsonsche Stufengitter — ein großes Instrument mit 28 Glasplatten — zeigte die einzelnen Jodlinien in teilweise wunderbarer Feinheit und Schärfe, vorausgesetzt, daß die Jodröhre sehr gut evakuiert war.

Der optische Strahlengang war bei der veränderten Aufstellung folgender: Wie bisher wurde das aus dem Magneten heraustretende Licht durch eine Linse auf dem Spalt S_1 (Fig. 6) des Vier-Prismenspektralapparates A gesammelt; durch das Fernrohrobjektiv f wurde das Spektrum in der Ebene eines zweiten Spaltes S_2 entworfen. Dieser Spalt S_2 gestattete einen sehr feinen Spektralbezirk aus diesem Spektrum auszuschneiden. Das vom Spalt 2 kommende Licht wurde von dem Kollimatorobjektiv v parallel gemacht und ging so durch das Stufengitter G hindurch. Von einer weiteren Linse wurde ein Bild

von S_2 und damit auch ein Bild einer von S_2 ausgeblendeten Absorptionslinie entweder in der Blendenebene eines Okulars oder auf einer Mattscheibe einer photographischen Kassette K entworfen. Wie auch bei den Versuchen ohne Stufengitter konnte durch ein kleines achromatisches Prisma — angebracht vor S_1 — das Bild höher oder tiefer auf der Mattscheibe entworfen werden. Der Vier-Prismenapparat und der Apparat, auf dem das Stufengitter montiert war, waren gemeinsam auf

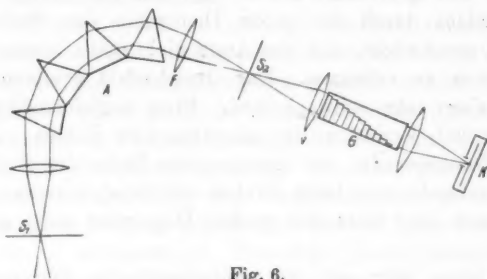


Fig. 6.

eine große, $1\frac{1}{2}$ m lange Marmorplatte gestellt, so daß gegenseitige Lagenänderung der beiden Apparate nicht mehr möglich war und infolgedessen das Spektrum sich stets am gleichen Platze befand. Von dem Beobachtungsplatze konnte in angenehmer Weise durch Übersetzungen sowohl die Breite von Spalt 2, wie auch die Lage des Spektrums in der Ebene des S_2 geändert werden. Auf Spalt 2 befand sich eine Skala, die mittels eines durch den Spektralapparat auf ihr entworfenen Quecksilberspektrums für jede zu untersuchende Linie neu geeicht wurde, wodurch dann die vom Spalt 2 ausgeblendete Wellenlänge ziemlich genau festgestellt wurde. Identifiziert werden konnten dann die im Stufengitter erscheinenden Linien nach dem von Hasselberg genau bestimmten Absorptionsspektrum des Jods.

Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen wurden an einer Reihe von Linien ausgeführt, von denen speziell im grünen Aufhellungsgebiet bei den Wellenlängen 5175, 5150 und 5085 einzelne Linien besonders eingehend untersucht und nachher auch photographisch aufgenommen wurden.

Die Beobachtungen wurden sowohl bei gekreuzten Nicols, wie auch in verschiedenen anderen Stellungen des Analysator-nicols (besonders wenn seine Polarisationsrichtung unter 45° gegen die des Polarisators stand) gemacht. Bei dieser letzteren Stellung wurde bei den verschiedensten Dichten des Joddampfes bei Erregung des Feldes vergeblich nach einer Veränderung in der Absorptionslinie, d. h. nach einer eventuellen Verbreiterung der Linie, wie sie sich beim Zeemaneffekt zeigt, gesucht. Bei gekreuzten Nicols nun war die Aufhellung des Gesichtsfeldes durch die große Dispersion des Stufengitters schon so geschwächt, daß das Auge nicht mehr imstande war, Einzelheiten zu erkennen. Das Gesichtsfeld erschien gleichförmig, aber sehr schwach hell. Eine ungleichmäßige Veränderung bei Variation des magnetischen Feldes oder ein völliges Dunkelwerden an irgend einer Stelle der Aufhellung des Magnetspektrums beim Drehen des analysierenden Nicols konnte auch hier trotz der großen Dispersion nicht gefunden werden.

Es blieb hier nur die photographische Fixierung des Effektes bei gekreuzten Nicols und erregtem Felde übrig. An Stelle des Okulars trat jetzt die photographische Kassette. Die Lichtstärke war bei Verwendung des Stufengitters so gering, daß die Aufnahmen $2\frac{1}{2}$ —4 Stunden in Anspruch nahmen. Da die Erwärmung des Magneten nach $1\frac{1}{2}$ Stunden schon sehr groß war, mußten die Aufnahmen mit Pausen gemacht werden. Durch die Erwärmung des Magneten, durch die Strahlung der Bogenlampe stieg die Temperatur des Zimmers im Verlauf einer Aufnahme um mehrere Grade; das Stufengitter zeigte sich Temperaturschwankungen gegenüber sehr empfindlich; infolge der Ausdehnung von einzelnen Teilen am Stufengitter begannen die Absorptionslinien langsam durch das Gesichtsfeld zu wandern. Erst nach einer Reihe von Aufnahmen, deren Mißglücken in anderen Gründen gesucht wurde, konnte hierin die wahre Ursache gefunden werden. Es galt nun, das Stufengitter konstant auf gleicher Temperatur zu halten. Zu diesem Zwecke wurde es ringsum von einem Wasserkühler, der nur zwei kleine Fenster für den Durchgang des Lichtes besaß, umgeben, durch den fortwährend Wasser floß. Die Temperatur des Wassers der Würzburger Wasserleitung war

sehr konstant. Der Wasserkühler wurde nochmals mit einem Pappkasten umgeben, wobei der Zwischenraum zwischen diesem und dem Kühler vollständig mit einem die Wärme schlecht leitenden Material ausgefüllt wurde. Ein Thermometer gestattete die Kontrolle der Temperatur im Innern des Wasserkühlers. Vor einer photographischen Aufnahme wurde ca. $1\frac{1}{2}$ Tage die Kühlung in Betrieb gesetzt, um sicher zu sein, daß das Stufengitter dann die konstante Temperatur des Wassers angenommen hatte.

Taf. II zeigt sechs — vier- bis fünffach vergrößerte — Aufnahmen von den Jodabsorptionslinien bei $\lambda = 5175, 5085$ und 5150 , die mit dem Stufengitter gemacht worden sind. Bei der Aufnahme *a* ($\lambda = 5175$) ist oben und unten die Aufnahme der gewöhnlichen Absorptionslinie; die eine vor, die andere nach der Hauptaufnahme gemacht. Die Absorptionslinie geht nicht gerade in der Mitte des Gesichtsfeldes von oben nach unten, sondern ist etwas gebogen, so daß die Linie unten etwas mehr links zu erkennen ist. Zwischen diesen beiden befindet sich die Aufnahme bei gekreuzten Nicols und bei einem Magnetfelde von ca. 8000 Einh. Es ist hier gut zu sehen, wie die oben auf dem photographischen Negativ helle Absorptionslinie sich in der Mitte als dunkle Linie fortsetzt, um unten wieder hell zu werden. Es tritt also in der Mitte an der Stelle der dunklen Absorptionslinie im Magnetfelde eine Aufhellung ein. Auch subjektiv wurde sofort nach der Aufnahme kontrolliert, ob die Linie sich genau noch an ihrer alten Stelle befand, wie vor der Aufnahme. Bei den Aufnahmen *b* und *c*, die auch die gewöhnlichen Absorptionslinien und darunter oder dazwischen die im Magnetfeld sich verändernden Linien zeigen, ist ganz deutlich ein Unterschied zwischen gewöhnlichem Absorptionsspektrum und Magnetspektrum zu konstatieren. Auch hier kann man, wenigstens bei Aufnahme *b* — wenn auch nicht so gut wie bei *a* — die Fortsetzung der hellen Linie (Negativ) in eine dunkle erkennen, während die Aufnahme *c* wohl eine Aufhellung (auf dem Negativ: Schwärzung) erkennen läßt, die jedoch nicht deutlich die Fortsetzung der Absorptionslinie bildet. Es ist nun sehr wohl möglich, daß sich auch die auf das Magnetfeld reagierenden Absorptionslinien wieder verschieden unter der magnetischen Einwirkung verhalten.

6. *Beobachtungen senkrecht zu den Kraftlinien.* Die Beobachtung erfolgte zuerst mit der bisherigen Röhre; die Nicols waren gekreuzt und zwar so, daß die Polarisationssebene des Lichtes 45° mit der Richtung der Kraftlinien bildete. Bei Erregung des Magnetfeldes zeigte sich eine schwache Aufhellung im gleichen Spektralgebiet, wie bei dem longitudinalen Effekt, jedoch äußerst schwach. Die bisherige Röhre erwies sich jetzt als nicht mehr zweckmäßig, da bei der neuen Stellung der Nicols zu der Röhrenachse (unter 45°) die Doppelbrechung des Glases erheblich mehr störend wirkte, als bei der früheren Anordnung. Zudem war bei der Schwäche des erzielten Effektes ein stärkeres Feld erwünscht, so daß auch aus diesem Grunde der Jodröhre eine andere Gestalt zu geben war. Der Polabstand wurde auf 9 mm reduziert und dadurch die Feldstärke auf ca. 15000 Einh. erhöht. Die für einen solchen Polabstand passende Jodröhre wurde folgendermaßen konstruiert: An ein mehrere Zentimeter langes in der Mitte zusammengedrücktes Glasrohr (von solchem \square Querschnitt) waren an beiden Enden zwei Glaskugeln angeblasen, die möglichst geringe Doppelbrechung zeigten. Ein kleiner seitlicher Ansatz diente zur Evakuierung, die wieder so gut wie möglich ausgeführt wurde. Die ganze Röhre wurde mit Messingblech umgeben zum Zweck einer möglichst gleichmäßigen Erwärmung der Röhre; aus gleichem Grunde waren über die angesetzten Kugeln auch noch zwei längere Messingrohre geschoben.

Trotz der doppelten Feldstärke war die Aufhellung immer noch so gering, daß sie subjektiv keine Einzelheiten wahrzunehmen gestattete. Man war deshalb wieder auf die photographische Fixierung der Erscheinung angewiesen. Nur mit dem Vier-Prismenapparat allein war eine Expositionszeit von annähernd 4 Stunden erforderlich, um die schwache Aufhellung auf der Platte feststellen zu können (während beim longitudinalen Effekt 5—10 Minuten nötig waren). Es wurde deshalb von einer photographischen Aufnahme mit Verwendung des Stufengitters abgesehen; die Expositionszeit hätte mit Stufengitter etwa $1\frac{1}{3}$ Tage beansprucht, wobei bei den sich immer notwendig erweisenden Aufnahmen mit Pausen acht Tage zu einer einzigen Aufnahme nötig geworden wären. In Taf. I zeigt die Aufnahme *B* den transversalen Effekt an den Jodlinien. Auch

hier scheinen sich verschiedene Linien in gleicher Weise zu verhalten wie die betreffenden Linien beim longitudinalen Effekt.

Wenn schon die hier ausgeführten Versuche mit Jod — sowohl bei longitudinaler als transversaler Anordnung — keine quantitativen Messungen zuließen, um für die auftretenden Erscheinungen eine eindeutige Erklärung abgeben zu können, so dürften die auftretenden Erscheinungen doch wohl dem Zeemaneffekt zuzuschreiben sein. Besonders die — wenn auch schwache — Aufhellung im grünen Teile des Absorptionsspektrums auch bei transversaler Anordnung dürfte eine Deutung der Vorgänge als Zeemaneffekt unterstützen; ebenso schließen die Beobachtungen bei longitudinaler Anordnung eine Drehung der Polarisationssebene wohl aus. Die Photographien des longitudinalen Effektes bei Verwendung des Vier-Prismenapparates allein zeigen wegen zu geringer Dispersion nicht deutlich genug eine Veränderung einer Linie an, während bei den Aufnahmen mit Stufengitter zweifellos die Einwirkung des Magnetfeldes auf die Linie selbst zu sehen ist. Die hierbei auftretende Änderung in der Absorption der (sich etwas verbreiternden) Linie verhält sich allerdings verschieden von dem gewöhnlichen longitudinalen Zeemaneffekt, bei dem ja die Ränder der sich teilenden Absorptionslinie zirkular polarisiertes Licht absorbieren und auch durchlassen. Wie das Licht hier in diesem Falle polarisiert ist, bedarf noch der Klärung.

Zusammenfassung der Untersuchungen.

1. Die Drehung der Polarisationssebene in Chlor wurde in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen.

Es konnte keine wesentliche Vergrößerung der Drehung im Absorptionsgebiet festgestellt werden.

2. Beim Jod wurde zunächst mit einem Kirchhoffschen Spektralapparat das Absorptionsspektrum mit der Aufhellung des Gesichtsfeldes bei gekreuzten Nicols im Magnetfeld verglichen, wobei im letzteren Fall eine Anzahl neuer Linien auftrat.

3. Die Aufhellung konnte weder durch Drehung des Analysators, noch durch ein $\lambda/4$ -Plättchen aufgehoben werden, so daß nur ein kleiner Teil des Lichtes als polarisiert anzu-
sehen ist.

4. Mit einem Stufengitter konnten die einzelnen Absorptionslinien sehr scharf erhalten, aber keine Veränderung im Magnetfeld beobachtet werden. Zwischen gekreuzten Nicols hellen einige Linien im Magnetfelde auf, ohne daß auch bei den Einzellinien eine erhebliche Polarisierung des Lichtes zu bemerken wäre.

5. Bei transversaler Anordnung tritt eine ganz bedeutend schwächere Aufhellung ein in demselben Gebiet, wie beim longitudinalen Effekt.

(Eingegangen 21. Juli 1911.)

10. Über Volumeffekte bei Lösungsvorgängen; von Hermann Wolff.

Gegenstand unserer Betrachtung ist die Änderung der freien Energie, die mit der Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers in einer Flüssigkeit verbunden ist.

Zur Berechnung dieser Größe führen verschiedene Wege, unter denen die Kirchhoffsche Methode der isothermen Destillation von speziellen Voraussetzungen wohl am wenigsten abhängt. Um auf diesem Wege zu einfachen Gleichungen zu gelangen, pflegt man nur die Gültigkeit der Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe der betreffenden Körper vorauszusetzen. Außerdem jedoch vernachlässigt man die Volumina der Komponenten neben denen ihrer Dämpfe und sieht von etwaigen Kontraktionen oder Dilatationen bei dem isotherm geleiteten Vorgange ab.

Es schien mir von Interesse, die beiden letzteren beschränkenden Voraussetzungen fallen zu lassen, um womöglich allgemeine Voraussagen über jene Mischungskontraktionen bzw. Dilatationen machen zu können.

Anstatt die Komponenten zu numerieren, exemplifizieren wir unsere Betrachtungen an der Mischung von Alkohol und Wasser, bemerken aber, daß in gleicher Weise die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit behandelt werden kann, wobei nur an die Stelle der Verdampfung die Sublimation der einen Komponente zu treten hat. Es sollen also die Volumina v_0 Wasser und w_0 Alkohol bei T^0 miteinander gemischt werden. v_0 möge m Grammoleküle Wasser, w_0 n Grammoleküle Alkohol enthalten. Das aus v_0 und w_0 resultierende Mischungsvolumen sei \mathfrak{R} . Die Volumina der Komponenten im Dampfzustande seien V_0 und W_0 , gemessen bei den Drucken p_0 und q_0 , welche den unvermischten Flüssigkeiten als Dampftensionen bei T^0 zukommen. Dagegen seien die Dampfvolumina bei den Partialspannungen p und q über \mathfrak{R}

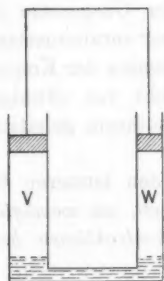
bezüglich V und W . Die auf ein Grammolekül bezüglichen Daten, d. h. die spezifischen Volumina seien $v_0', w_0', V_0', W_0', V', W'$.

Der maximale durch den Mischungsvorgang erzielbare Gewinn an äußerer Arbeit setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen. Durch isotherme Verdampfung der Komponenten bei ihren Dampfspannungen p_0 und q_0 gewinnen wir bezüglich

$$(I) \quad m p_0 (V_0' - v_0') \quad \text{und} \quad n q_0 (W_0' - w_0'),$$

durch Dilatation der Dämpfe bis zur Erreichung ihrer über \mathfrak{A} bestehenden Partialspannungen:

$$(II) \quad m R T \ln \frac{p_0}{p} \quad \text{und} \quad n R T \ln \frac{q_0}{q}.$$



In Abzug kommt nun noch die Arbeit, die zur gleichzeitigen Kondensation der Dämpfe zwecks Herstellung der Mischung \mathfrak{A} aufzuwenden ist. Diesen Vorgang denken wir uns in folgender Weise geleitet.

Wir benutzen ein U-Rohr (Figur) und wählen die Querschnitte seiner Schenkel in einem solchen Verhältnisse $\mu : \nu$, daß in ihnen die Volumina V Wasserdampf vom Drucke p und W Alkoholdampf vom Drucke q Säulen gleicher Höhe bilden. Dies trifft zu, wenn

$$(1) \quad \mu : \nu = \frac{m q}{n p}.$$

Vorher sei das Gefäß schon zum Teil mit der Mischung von der richtigen Zusammensetzung gefüllt¹⁾; die Flüssigkeitsspiegel verschließen schwimmende semipermeable Membranen, die nur für Wasserdampf bzw. Alkoholdampf durchlässig sind. Durch gleichzeitiges Hinabdrücken der Kolben werden nun Wasserdampf und Alkoholdampf im richtigen Verhältnisse kondensiert, und es wird im einen Schenkel die Kompressionsarbeit $p(V - \mu \mathfrak{A})$,

1) Gleiches Flüssigkeitsniveau in beiden Schenkeln kann man durch Beimischung indifferenten Gase von geeigneten Drucken erzielen.

im anderen die Arbeit $q(W - v\mathfrak{R})$ geleistet, wenn wir den Zahlen μ und v außer der Bedingung (1) noch die weitere

$$(2) \quad \mu + v = 1$$

aufzulegen.

Aus (1) und (2) findet man

$$\mu = \frac{mq}{mq + np}, \quad v = \frac{np}{mq + np}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte resultiert für die gesamte Kompressionsarbeit:

$$(III) \quad pV'm + qW'n - \frac{pq(m+n)}{mq + np} \mathfrak{R}.$$

Diesen Betrag hat man von den Arbeitswerten (I) und (II) zu subtrahieren, um den maximalen aus dem Mischungsvorgange erzielbaren Arbeitsgewinn zu erhalten:

$$(1) \quad \begin{cases} A = -H = RT \left(m \ln \frac{p_0}{p} + n \ln \frac{q_0}{q} \right) \\ -mp_0 v'_0 - nq_0 w'_0 + \frac{pq(m+n)}{mq + np} \mathfrak{R}. \end{cases}$$

Größeres Interesse als die „Abnahme der freien Energie“ $-H$ beanspruchen nun die partiellen Ableitungen dieser Größe nach m und n :

$$-\frac{\partial H}{\partial m}, \quad -\frac{\partial H}{\partial n},$$

die man mit Helmholtz als die „Kräfte“ bezeichnen kann, mit denen je ein Grammmolekül Wasser bzw. Alkohol von einer sehr großen Menge der Mischung festgehalten werden. Man findet:

$$(1^*) \quad \begin{cases} -\frac{\partial H}{\partial m} = RT \ln \frac{p_0}{p} - p_0 v'_0 + p \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial m} \\ - RT \left(\frac{m}{p} \frac{\partial p}{\partial m} + \frac{n}{q} \frac{\partial q}{\partial m} \right) \\ + (m+n) \mathfrak{R} \frac{mq^2 \frac{\partial p}{\partial m} + np^2 \frac{\partial q}{\partial m}}{(mq + np)^2} + \frac{\mathfrak{R} npq(p-q)}{(mq + np)^2} \\ + \frac{np(q-p)}{mq + np} v'_0 \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0}. \end{cases}$$

12*

Im letzten Gliede rechts ist statt $\partial \mathfrak{R} / \partial m - v_0' \partial \mathfrak{R} / \partial v_0$ gesetzt, worin v_0' das spezifische Volumen des flüssigen Wassers bedeutet. $\partial \mathfrak{R} / \partial v_0$ können wir als den „differentiellen Volumeffekt der Lösung gegenüber Wasseraufnahme“ bezeichnen. Dieser Ausdruck stellt nämlich den Volumzuwachs der Lösung durch Aufnahme eines Tropfens Wasser dar dividiert durch das Volumen dieses Tropfens selbst. Es ist

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} \leq 1,$$

je nachdem die Wasseraufnahme unter Kontraktion, ohne Volumeffekt oder unter Dilatation erfolgt. Mit der Kenntnis von $\partial \mathfrak{R} / \partial v_0$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis sind die Volumeffekte beim Mischungsvorgange vollständig charakterisiert.

Um nun zu einer Beziehung zwischen $\partial \mathfrak{R} / \partial v_0$ und den anderen auf die Komponenten und die Mischung bezüglichen Daten zu gelangen, leiten wir einen zweiten Ausdruck für $-\partial H / \partial m$ ab, um ihn dann dem ersten gleich zu setzen. Wir lassen das Volumen v_0 Wasser sukzessive zum Volumen v_0 Alkohol hinüberdestillieren und erhalten für das Differential des Arbeitsgewinnes aus der Destillation von ∂m Grammolekülen Wasser zur noch nicht fertigen Mischung:

$$(V_0' - v_0') p_0 \partial m + R T \ln \frac{p_0}{p} \partial m - p V' \partial m + p \partial \mathfrak{R}.$$

Setzen wir wiederum

$$V_0' p_0 = V' p$$

und

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial m} = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} \cdot v_0',$$

so kommt:

$$(2^*) \quad -\frac{\partial H}{\partial m} = R T \ln \frac{p_0}{p} - p_0 v_0' + p \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} \cdot v_0'.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$(2) \quad -H = R T \int_0^m \ln \frac{p_0}{p} dm - p_0 v_0 + \int_0^m p \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} dm.$$

Durch Vergleich von (1^a) und (2^a) erhalten wir die gesuchte Beziehung:

$$\frac{(V - A\mathfrak{R}) \frac{\partial p}{\partial m} + (W - B\mathfrak{R}) \frac{\partial q}{\partial m}}{= C(q - p)v_0 \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} - D \frac{(q - p)\mathfrak{R}}{m}},$$

in der gesetzt ist:

$$\begin{aligned} \frac{(m + n)m q^2}{(mq + np)^2} &= A, & \frac{(m + n)np^2}{(mq + np)^2} &= B, \\ \frac{np}{mq + np} &= C, & \frac{mnpq}{(mq + np)^2} &= D. \end{aligned}$$

Vernachlässigt man die Volumina der Flüssigkeiten neben denen der Dämpfe, so geht unsere Differentialgleichung in diejenige von Duhem¹⁾ über:

$$V \frac{\partial p}{\partial m} + W \frac{\partial q}{\partial m} = 0.$$

p und q hängen nur vom Verhältnis $m:n$ ab, sind also homogene Funktionen nullten Grades von m und n . Eulers Satz gibt daher die Beziehungen:

$$m \frac{\partial p}{\partial m} + n \frac{\partial p}{\partial n} = 0,$$

$$m \frac{\partial q}{\partial m} + n \frac{\partial q}{\partial n} = 0,$$

oder

$$v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0} + w_0 \frac{\partial p}{\partial w_0} = 0,$$

$$v_0 \frac{\partial q}{\partial v_0} + w_0 \frac{\partial q}{\partial w_0} = 0.$$

Ferner ist \mathfrak{R} eine homogene Funktion ersten Grades von v_0 und w_0 , daher:

$$v_0 \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial v_0} + w_0 \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial w_0} = \mathfrak{R}.$$

Diese letzte zwischen den differentiellen Volumeeffekten für Wasser- und Alkoholaufnahme bestehende Beziehung ist bemerkenswert.

Zur Prüfung unserer Differentialgleichung ist die Kenntnis folgender Daten erforderlich:

1) Duhem, Trav. et Mém. des Facultés de Lille Nr. 12 u. 13. 1894.

1. Die Partialspannungen der Komponenten bei variablem Mischungsverhältnis.

2. Die Dichten der Mischungen bei variablem Mischungsverhältnis. Alle Angaben müßten sich dabei auf ein und dieselbe Temperatur beziehen. Hauptsächlich hieran scheitert die Möglichkeit einer Prüfung an den bisher vorhandenen Messungen. Das zurzeit reichste Beobachtungsmaterial liegt für folgende Mischungen vor:

1. Wasser-Alkohol. Die Dichten sind für die Zwecke der Alkoholometrie mit großer Sorgfalt gemessen von Baumhauer, Gilpin und Blagden, Gay-Lussac und vor allen Mendeléef bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen 1905. p. 358ff.). Hingegen genügen die Daten über die Spannungen nicht. Die Totaltensionen hat Konowalow¹⁾ gemessen. Über die Partialtensionen des Alkohols finden sich jedoch nur wenige Angaben bei Kablukow²⁾ in den Köpfen seiner Tabellen und zwar für 47,5°.

2. Wasser-Salzsäure. Dichtemessungen von Lunge und Marchlewski und anderen bei verschiedenen Temperaturen, aufgenommen in den Tabellen von Landolt und Börnstein p. 324. Die Partialtensionen von HCl sind von Dolezalek bei 30° und Gahl bei 25° bestimmt. Landolt-Börnstein p. 168. Es fehlen die Partialspannungen des Wassers.

3. Wasser-Ammoniak. Dichten bei verschiedenen Temperaturen und Prozentgehalten nach Lunge und Wiernik in Landolt-Börnsteins Tabellen p. 329. Partialtensionen und Totaltensionen — jedoch für nicht übereinstimmende Temperaturen — nach Doyer, Perman, Abegg und Riesenfeld, Roscoe und Dittmar in Landolt-Börnsteins Tabellen p. 168.

Am ersten dürften sich die Daten über Wasser-Alkoholgemische durch neue Messungen zur Prüfung der Differentialgleichung ergänzen lassen.

Davos, Juni 1911.

1) Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34. 1881.

2) Kablukow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46. 1903.

(Eingegangen 18. Juli 1911.)

11. Über den Voltaeffekt bei Kristallen; von G. Szivessy.

Im Jahre 1890 veröffentlichte de Hansen¹⁾ eine kurze Notiz über die Abhängigkeit der Potentialdifferenz eines metallisch leitenden Kristalles gegen einen Elektrolyten von der kristallographischen Wertigkeit der Krstallfläche, die an diesen Elektrolyten grenzt. Die Flächen eines Oktaeders und eines Würfels von Magnetit wurden bis auf je einer Fläche mit einer isolierenden Schicht überzogen und dann in einen Elektrolyten gebracht. Diese Anordnung repräsentierte ein galvanisches Element, dessen elektromotorische Kraft von de Hansen galvanometrisch und elektrometratisch gemessen wurde. Es ergaben sich jedoch hinsichtlich Größe und Vorzeichen der elektromotorischen Kraft so unregelmäßige Werte, daß de Hansen nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden vermochte, ob die Potentialdifferenz eines metallisch leitenden Kristalles gegen denselben Elektrolyten verschiedene Werte besitzt, je nachdem der Elektrolyt kristallograpisch verschiedenwertige Krystallflächen berührt.

De Hansen hatte seine Versuche an einem Kristall des regulären Systems angestellt. Für eine solche Untersuchung würde man jedoch besser einen Krystall eines nicht regulären Kristallsystems verwenden.²⁾

Ich habe daher zum Studium der Frage, ob der Voltaeffekt bei metallisch leitenden Kristallen von der kristallographischen Wertigkeit der Fläche abhängt, die an den Elektrolyten grenzt, Hämatit verwendet. Dieses Mineral (Fe_2O_3) leitet bekanntlich metallisch und bildet holloedrisch-trigonale Kristalle von tafelförmiger Gestalt, deren ebene Grundflächen senkrecht zur kristallographischen Hauptachse liegen. Der

1) De Hansen, Arch. des sciences phys. et nat. (3) 24. p. 670. 1890.

2) W. Voigt, Lehrbuch d. Kristallphysik 1910. p. 369.

bei der Untersuchung verwendete Hämatit stammte aus Capão do Lane in Brasilien. Die Grundflächen des tafelförmigen Stückes wurden vollständig eben geschliffen, außerdem wurden zwei senkrecht zu den Grundflächen, d. h. also parallel zur kristallographischen Hauptachse verlaufende Ebenen ange-
schliffen. Es waren somit zwei senkrecht und zwei parallel zur kristallographischen Hauptachse liegende Flächen vorhanden, die vollständig eben geschliffen und poliert waren. Die Lagen der Meridianebenen, in welchen die parallel zur kristallographischen Hauptachse verlaufenden Flächen lagen, wurden nicht festgestellt.

Auf jede Fläche wurden Glasröhrchen aufgeklebt, die mit dem fraglichen Elektrolyt gefüllt und in welche Streifen von Zink oder Platin gehängt wurden. Man erhielt auf diese Art galvanische Elementchen, deren eine Elektrode der eingehängte Metallblechstreifen, deren andere Elektrode der Hämatitkristall bildete. Hierbei grenzte der Elektrolyt entweder an eine senkrecht oder an eine parallel zur kristallographischen Hauptachse verlaufende Fläche, je nachdem das Glasröhrchen, in welchem sich der Elektrolyt befand, auf eine senkrecht oder parallel zur kristallographischen Hauptachse liegenden Fläche gekittet war.

Diese Anordnung bot gegenüber derjenigen de Hansens den Vorteil, daß sie die Potentialdifferenz des Kristalles nach verschiedenen Richtungen gegenüber demselben Elektrolyten an *ein und demselben* Kristallindividuum zu messen gestattete. Werden, wie bei de Hansen, galvanische Elemente verwendet, die als Anode und Kathode kristallographisch verschiedenwertige Flächen *verschiedener* Kristallindividuen besitzen, so kann die Spannung des Elements auch von geringen Verunreinigungen in der chemischen Zusammensetzung der beiden Kristallindividuen abhängen. Daß die unregelmäßigen Resultate de Hansens hierin vielleicht ihre Ursache haben dürften, ist von de Hansen selbst bemerkt worden.¹⁾

Da die Spannungen der nach der oben beschriebenen Art hergestellten galvanischen Elementchen auch bei geringer Stromentnahme infolge Polarisierung rasch abnahmen und sich nur sehr

1) De Hansen, l. c. p. 671.

langsam erholten, so wurden sie elektrometrisch gemessen. Zur Erzielung sicherer Resultate war dabei eine sehr sorgfältige Reinigung des Kristalls notwendig. Geringe oberflächliche Verunreinigungen und Spuren von Fett infolge leichter Berührung einer Fläche mit dem Finger hatten zur Folge, daß die auf derselben Fläche aufgekitteten und aus demselben Elektrolyt bestehenden Elementchen Spannungsunterschiede bis zu 20 Proz. aufwiesen. Zur Reinigung des Kristalls wurde dieser sorgfältig mit Benzin oder verdünnter Salpetersäure gewaschen und dann längere Zeit mit destilliertem Wasser gekocht.

Es ergibt sich nun das Resultat, daß keine merkliche Verschiedenheit der Potentialdifferenz zwischen der senkrecht zur kristallographischen Hauptachse geschnittenen Fläche einerseits, sowie der parallel zur kristallographischen Hauptachse geschnittenen Fläche andererseits gegen denselben Elektrolyten vorhanden war.

In folgendem sei eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei welcher als Elektrolyt eine (bei 18° C.) konzentrierte und schwach angesäuerte Zinksulfatlösung benutzt wurde und die Anode aus Zink bestand. Die metallische Zuführung zum Kristall erfolgte durch Quecksilberkontakt. Zur Messung der Spannung diente ein Quadrantenelektrometer von Dolezalek, welches in der üblichen Quadrantenschaltung gebraucht wurde und nach Hallwachs orientiert war. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 178,5 Skalenteile pro Volt.

$E_1 \perp$		$E_2 \perp$		$E_3 \parallel$	
α_1	V_1	α_2	V_2	α_3	V_3
239,0	1,339	237,2	1,329	238,0	1,333
238,8	1,338	237,4	1,330	236,9	1,327
239,0	1,339	237,2	1,329	238,2	1,334
238,5	1,336	237,2	1,329	238,1	1,334
Mittel:	1,338		1,329		1,332

$$\text{Mittelwert } \frac{V_1 + V_3}{2} = 1,333.$$

Die unter $E_1 \perp$ und $E_2 \perp$ stehenden Zahlen beziehen sich auf Elementchen, deren Kathode eine senkrecht zur kristallographischen Hauptachse verlaufende Fläche bildete; bei $E_3 \parallel$

war die Kathode eine parallel zur kristallographischen Hauptachse liegende Fläche. α bedeutet den kommutierten Elektrometerausschlag, V die Spannung des Elements in Volt.

Die Abweichungen der Spannungen der auf derselben (senkrecht zur kristallographischen Hauptachse geschnittenen) Kristallfläche aufgekitteten galvanischen Elemente V_1 und V_2 von ihrem Mittelwert sind nicht größer als die Abweichung der Spannung V_3 von demselben Mittelwert.

Bei den anderen Messungsreihen, die sich auf andere Elektrolyte (Zinksulfatlösungen verschiedener Konzentrationen und Ammoniumsulfatlösungen) bezogen, ergab sich dasselbe Resultat. Es läßt sich daraus schließen, daß wenn bei Hämatit die Potentialdifferenzen zwischen kristallographisch verschiedenwertigen Flächen und einem Elektrolyten überhaupt verschieden sind, diese Unterschiede jedenfalls kleiner sind als 0,5 Proz.

Stuttgart, Physik. Institut der K. Technischen Hochschule,
im Juli 1911.

(Eingegangen 5. August 1911.)

**12. Ist der elektrische Lichtbogen
ein „Geschosßhagel“ oder ein „Pumpenstrahl“?
von A. Pflüger.**

Levi-Civita hat diese Frage aufgeworfen und ich wiederhole im wesentlichen das Referat darüber in den Beiblättern.¹⁾ Man sieht heute die verschiedenen elektrischen Strahlungen meistens als „Geschosßhagel“ elektrischer Teilchen an, deren gegenseitige Entfernung so groß ist, daß zwischen ihnen keine merkliche Wechselwirkung stattfindet. Nach dieser „ballistischen“ Theorie muß die Ablenkung eines Strahls im Magnetfelde unabhängig sein von der Anzahl der den Strahl bildenden Teilchen, und damit unabhängig von der Stromintensität. Wenn also diese variiert, alle anderen Bedingungen aber, z. B. die Geschwindigkeit der Teilchen, konstant gehalten werden, so darf keine Änderung der Ablenkung eintreten.

Wenn aber die gegenseitige Einwirkung infolge der dichten Zusammendrängung der Teilchen nicht zu vernachlässigen ist, dann führt Levi-Civita²⁾ „hydraulische“ Theorie im Grenzfalle, wenn der elektrische Strahl einem „Pumpenstrahl“ vergleichbar ist, zu dem Resultat, daß die Ablenkung *ceteris paribus* umgekehrt proportional der Stromintensität ist. Hier ist also die Möglichkeit eines Experimentum crucis gegeben.

Corbino³⁾ hat dazu bemerkt, daß bei Kathodenstrahlen, α - und β -Strahlen die Frage bereits im Sinne der ballistischen Theorie entschieden sei. Insbesondere gelangt man stets zu demselben Werte von e/m , wenn man durch gleichzeitige Anwendung von elektrischer und magnetischer Ablenkung die Geschwindigkeit der Elektronen eliminiert, und das in einem sehr

1) T. Levi-Civita, N. Cim. (5) 18. p. 163. 1909; Beibl. 34. p. 1028. 1910.

2) T. Levi-Civita, Rend. R. Acc. dei Linc. 18. 1. Sem. p. 83. 1909; Beibl. 34. p. 872. 1910.

3) O. M. Corbino, N. Cim. (5) 18. p. 197. 1909; Beibl. 34. p. 1028. 1910.

großen Variationsbereich der Stromintensität. M. Abraham¹⁾ ist derselben Meinung, schlägt aber vor, den Voltabogen zu untersuchen, da bei diesem möglicherweise die Wechselwirkung der Elektronen nicht vernachlässigt und somit das Kriterium von Levi-Civita angewandt werden könne.

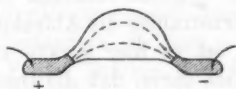
Ich habe versucht, den Quecksilberlichtbogen im Vakuum zu diesem Zweck zu benutzen. Allerdings sind dann die Versuchsbedingungen recht weit von denen Levi-Civitas entfernt. Dieser betrachtet einen unendlich dünnen freien Strahl ohne materielle Masse im Vakuum, wobei die Trägheitskraft des Stromes mit dem Quadrat der Geschwindigkeit der Elektrizitätsträger proportional ist. Beim Quecksilberbogen aber haben wir neben Elektronen auch materielle Elektrizitätsträger und außerdem eine sehr beträchtliche Reibung im Quecksilberdampf, dessen Dichte bei den folgenden Versuchen von der Größenordnung 100 mm ist. Sollte die der Geschwindigkeit der Träger proportionale Reibungskraft überwiegen, so würde (nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Hrn. Levi-Civita) wieder Unabhängigkeit der Ablenkung von der Stromintensität herauskommen. Trotzdem schien mir die Frage interessant genug, um mangels einer besseren Versuchsanordnung die verhältnismäßig einfachen Messungen auszuführen. Wenn man eine Heraeus'sche Quarzquecksilberlampe mit einiger Belastung brennt, so bildet der Bogen einen ziemlich scharf begrenzten Leuchtfaden. Nachdem der stationäre Zustand erreicht ist, schalte man plötzlich Widerstand ein. Der Stromfaden schnürt sich dann etwas zusammen, verändert unter Umständen auch etwas seine Lage. Was aber wesentlich ist: die Stromintensität kann bei geeigneter Wahl des Anfangszustandes plötzlich auf den halben bis dritten Teil erniedrigt werden, ohne daß die Spannung im ersten Moment um mehr wie etwa 10 Proz. steigt. Auch die Dampfdichte wird sich in den ersten Sekunden nach dieser Operation nicht wesentlich geändert haben.²⁾ Man kann also sagen, daß man kurz nach

1) M. Abraham, N. Cim. (5) 18. p. 197. 1909; Beibl. 34. p. 1028. 1909.

2) Küch u. Retschinsky, Ann. d. Phys. 22. p. 600. 1907, finden, daß der Dampfdruck bei gleichbleibender Spannung und wachsender Stromstärke überhaupt konstant bleibt.

der Widerstandseinschaltung für wenige Sekunden, die zur Messung ausreichen, angenähert dieselben Bedingungen hat wie vorher, bis auf die erheblich erniedrigte Stromintensität. Mißt man die magnetische Ablenkung des Leuchtfadens vor und unmittelbar nach der Widerstandseinschaltung, so kann man das geforderte Experiment annähernd verwirklichen.

Um möglichst große Ablenkungen möglich zu machen, stellte die Firma W. C. Heraeus eine Lampe mit sehr weitbauchigem Entladungsgefäß her, wofür ihr auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei. Die Lampe hat die Form der folgenden Figur. Der senkrechte Durchmesser des Gefäßes



beträgt ca. 6 cm. Der Bogen hat im allgemeinen, wenigstens bei hoher Belastung, die Form der oberen punktierten Linie, die es mit sich bringt, daß man große Ablenkungen nur nach unten (untere punktierte Linie) erzielen kann. Die Lampe stand vor der Öffnung eines im Vergleich zu ihren Querdimensionen sehr großen Solenoids und somit befand sich der Bogen in einem annähernd homogenen Feld. Ein Bild des Bogens wurde auf lichtempfindliches Papier entworfen. Eine Irisblende sorgte für ungefähr gleiche Schwärzung der bei hoher und geringer Belastung erzeugten Bilder. Mittels zweimaliger Öffnung eines Momentverschlusses wurde der Bogen zuerst bei hoher Belastung ohne und mit Magnetfeld photographiert, dann schnell das Papier verschoben, durch Öffnung eines Kurzschlusses Widerstand eingeschaltet und so schnell als möglich wiederum zweimal mit und ohne Magnetfeld photographiert. Letztere Operation erfordert höchstens $1\frac{1}{2}$ Sekunden.

Die Ausmessung ergab bei verschiedenen Versuchspaaren, z. B. 4,15 Amp./93 Volt und 2 Amp./102 Volt, oder 3,7 Amp./104 Volt und 1,7 Amp./118 Volt nur sehr geringe Differenzen der Abstände der beiden Bogenbilder. Jedenfalls haben wir also keine Ablenkung umgekehrt proportional der Stromintensität. Zu einer präzisen Ausmessung, um eine eventuelle schwache gegenseitige Beeinflussung der Elektrizitätsträger

und damit eine geringere Abhängigkeit von der Intensität zu entdecken, bietet die Ungenauigkeit der Methode keine Veranlassung.

Ich habe außerdem Versuche bei konstanter Stromstärke und verschiedener Spannung gemacht. Man kann zwei solche Zustände leicht durch geeignete Beeinflussung der Kühlung der Lampe herstellen, etwa durch Erhitzung des Entladungsgefäßes mittels Bunsenflamme. Z. B. wurde die Ablenkung bei der Belastung 3,6 Amp./48 Volt gemessen. Hierauf wurde erhitzt und der Vorschaltwiderstand geeignet reguliert, bis man einen Zustand bei 3,6 Amp./108 Volt erzielt hatte. Die Messung ergab eine ungefähr fünfmal so große Ablenkung. Während bei Kathodenstrahlen die Ablenkung mit zunehmender Spannung abnimmt, ist es hier gerade umgekehrt. Die Erklärung liegt vermutlich darin, daß die Dampfdichte im zweiten Falle erheblich höher ist, und daß mit der Dampfdichte die Reibung der Elektrizitätsträger so stark anwächst, daß sie den Einfluß der höheren Spannung auf die Geschwindigkeit überwiegt. Wenn diese Auffassung richtig ist, dann wäre allerdings der Einfluß der Reibung so groß, daß das erste Experiment nicht das experimentum crucis der Levi-Civita'schen Theorie genannt werden könnte.

Bonn, Physikalisches Institut d. Universität, im Juli 1911.

(Eingegangen 7. August 1911.)

13. *Kritisches zur genauen Wellenlängenmessung
ultraroter Spektrallinien;
von F. Paschen.*

Hr. Felix Biske¹⁾ hat theoretisch untersucht, wie weit die von einem Plangitter erzeugten Spektrallinien infolge der Länge des Spaltes gekrümmt sind. Die Resultate dieser Theorie hat er mit einer Anordnung experimentell bestätigt, bei der die Krümmung bedeutendere Beträge annimmt. Unter den Fällen, in denen Fehler infolge der Krümmung eintreten können, werden die bolometrischen Messungen im unsichtbaren Teile des Spektrums genannt.

Ich möchte im folgenden kurz darlegen, weshalb meine bolometrischen Messungen mit einem Plangitter²⁾ durch diese Fehlerquelle nicht erheblich gefälscht sein dürften, und neue Versuche beschreiben, aus denen die Größe des Fehlers dieser Art hervorgeht.

Mein Verfahren bestand darin, daß zunächst einige ultrarote Normallinien genau gemessen wurden. Diese dienten bei den späteren Messungen zur Kontrolle der Apparatkonstanten. Nur bei der Bestimmung dieser Normallinien, der Heliumlinie 10830,4 Å.-E. und der Quecksilberlinie 10140,6 Å.-E. käme diese Fehlerquelle in Betracht. Denn nur bei ihrer Messung ist die Apparatkonstante C durch okulare Einstellung auf sichtbare Linien ermittelt, während der Beugungswinkel α der Relation $C \sin \alpha = \lambda$ durch die Energiekurven der Beugungsbilder gefunden wurde. Bei allen anderen Linien ist auch die Konstante C durch die Energiekurven der Beugungsbilder I. und II. Ordnung obiger 2 Normallinien ermittelt. Die mit diesem C ermittelten Wellenlängen haben nur den Fehler der Normallinien.

1) Felix Biske, Ann. d. Phys. 34. p. 971. 1911.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 27. p. 537. 1908, Abb. I; 29. p. 625. 1909, Abb. II; 33. p. 717, 1910. Abb. III.

Zunächst war die Krümmung der Linien bei meiner Anordnung überall beträchtlich geringer als bei derjenigen von Biske. Nach Biskes Theorie berechne ich folgendes:

- Δ Winkel zwischen Kollimator, und Fernrohr,
 f Brennweite der Fernrohre in mm,
 s Länge des Spaltes in mm,
 γ Winkel, unter dem die halbe Spalllänge von einem Gitterpunkte aus gesehen wird.

	Δ	f	s	γ
Biske	ca. 34,5°	236,9 bzw. 244,7	18,3	2° 12' 41,3"
Paschen	14° 8' 20"	350	12	0° 58' 55,5"

Während bei Biskes Anordnung Abweichungen ζ bis zu 5 1/2 Minuten im Beugungswinkel der Linienspitze und -mitte eintreten, berechne ich für meine Anordnung nach Biskes Theorie folgende Abweichungen ζ

	ζ	
	rechts	links
10830 I. Ordn.	20,8"	19,2"
10830 II. Ordn.	53,9	43,9

Bei der bolometrischen Einstellung eines so gekrümmten Spaltbildes auf eine nicht gekrümmte Blende von der Breite des Spaltbildes würde nur ein geringer Bruchteil ¹⁾ der berechneten Differenzen ζ als Fehler auftreten. Mein Beobachtungsverfahren und meine Anordnung machen es aber wahrscheinlich, daß meine Resultate einen noch geringeren Fehler aus dieser Quelle erhalten haben.

Bei der Bestimmung der Konstanten C meiner Anordnung sind höhere Ordnungen einer hellen sichtbaren Linie benutzt. Die Abbildung dieser Linie hat bei gleichem Beugungswinkel dieselben Fehler, wie die der unsichtbaren. Ich habe bei der Justierung des Apparates diese Linien höherer Ordnung, mit denen die zu messenden ultraroten nahe koinzidieren, sehr sorgfältig mit dem Thermosäulenspalt zur Deckung gebracht

1) Dies folgt aus einer einfachen graphischen Konstruktion.

und diese Deckung der ganzen Länge nach untersucht. Die Bilder verschiedener Ordnung und besonders die auf verschiedener Gitterseite hatten ein etwas verschiedenes Aussehen, wie in Abh. I bemerkt ist. Dies rührt wohl daher, daß bei Drehung des Gitters nach der einen Seite die Bildkrümmung infolge der Beugung durch die entgegengesetzte Bildkrümmung infolge der astigmatischen Abbildung nahe kompensiert war, bei Drehung nach der anderen Seite aber beide Bildkrümmungen zusammenwirkten. Es war indessen möglich, die Linie ihrer ganzen Länge nach zur Koinzidenz mit dem Spalte zu bringen. Die Bestimmung der Größe C aus den Beugungsbildern höherer Ordnung ergab genau dieselben Werte, wie aus den Bildern niederer Ordnung, wie aus den in Abh. I veröffentlichten Tabellen p. 545 u. 546 ersichtlich ist. Ein störender Fehler wurde hierbei also tatsächlich nicht bemerkt. Waren die Bilder durch Krümmung gefälscht, so wurde eben das gefälschte Bild okular eingestellt, so daß in der Art der Bestimmung der Größe C dieser Fehler richtig berücksichtigt wurde. In diesem Sinne ist dann die Eichung meiner Anordnung als eine empirische den Fehler berücksichtigende aufzufassen. Das ungebogene Bild wurde nicht benutzt. Man bestimmte 2 Beugungsstreifen gleicher Ordnung rechts und links und nannte den halben Winkel zwischen ihnen α . Dieser Winkel befolgte dann, wie in Abh. I bewiesen ist, die Relation $\lambda = C \sin \alpha$ genau. Die Größe C erwies sich in verschiedenen Ordnungen, soweit die bolometrischen Messungen reichten, als exakt konstant. Ebenso erhielt ich in mehreren Messungen, von denen eine veröffentlicht ist, (Abh. I, p. 550) die Wellenlänge der Heliumlinie 10830 Å.-E. aus bolometrischen Messungen in der I. und II. Ordnung exakt gleich. Hieraus folgt, daß jedenfalls die Relation $\lambda = C \sin \alpha$, sowohl für das Verfahren meiner okularen wie meiner bolometrischen Messungen exakt gültig war. Ich glaube aber, daß auch die Größe C , die aus okularen Einstellungen ermittelt war, für die bolometrischen denselben Wert hatte.

Man muß hierzu bedenken: *Erstens*, daß die Abbildung bei meinem Apparate eine astigmatische war. Die Neigung der Strahlen gegen die Achsen der zwei sphärischen Spiegel betrug beide Male ca. 7° . Die dem Spalt parallele Brennnlinie

eines Spaltpunktes war eingestellt. Durch diese Art der Abbildung wurden daher solche Abweichungen an den Spitzen verwischt. Die Linie erhielt an den Spitzen eine Unschärfe nach größerer Wellenlänge. Die Hauptenergie blieb im mittleren Teile der Linie, dessen Krümmung zu vernachlässigen ist. Der Krümmungsfehler der Spitze ist nahe proportional dem Quadrat der Spaltlänge, bei halber Länge also 4 mal kleiner.

Das Energiemaximum braucht daher trotz einer Krümmung nur sehr wenig verschoben zu sein. Diese zu erwartende Verbreiterung nach großer Wellenlänge habe ich nicht mit Sicherheit konstatieren können. Im Falle He 10830 II. Ordnung fand ich eine Verbreiterung nach kleiner Wellenlänge. Sie rührt von dem Begleiter dieser Linie her.

Zweitens. Die ganze Länge des Spaltes von 12 mm wurde bei meinen Versuchen mit Helium nicht ausgenutzt. Die punktförmige Lichtquelle war hier wieder astigmatisch auf der Mitte des Spaltes des Spektralapparates abgebildet. Ihr Bild war in der Mitte bei weitem am intensivsten. Dem entsprach ein Bild der Linie, welches nur auf einer Länge von ca. 8 mm objektiv auf dem Thermosäulenspalt zu sehen war, in der Mitte sehr hell, nach den Enden an Intensität abnehmend. Bei der Bestimmung der Quecksilberlinien wurde der ganze Spalt gleichmäßiger beleuchtet.

Die vorstehenden Darlegungen finden ihre Bestätigung durch besondere Versuche, welche Hr. Th. Volk auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung infolge der Abhandlung von Biske ausgeführt hat, um über die Größe des Fehlers der Bildkrümmung bei bolometrischen Messungen nach der beschriebenen Methode Aufschluß zu erlangen. Benutzt wurde der von H. M. Randall¹⁾ beschriebene, von mir für solche Messungen konstruierte Vakuumapparat, bei dem die Autokollimation nahe verwirklicht ist. Der Winkel zwischen Kollimator und Fernrohr beträgt ca. 1°. Die Abbildung ist infolge des in sich selbst zurückkehrenden Strahlenganges nahe punkt-

1) H. M. Randall, Ann. d. Phys. 33. p. 739. 1910, Astrophysical Journal, July 1911.

förmig. Das Bild mußte also tatsächlich die berechnete Krümmung haben.

Konstanten des Apparates.

Fokallänge der Fernrohre 330 mm, Spaltlänge 12 mm, γ für die Spaltspitze $1^{\circ} 2' 30''$. Abweichung ζ für die Spitzen des Bildes bei ganzer Länge des Spaltes (12 mm) und bei 5 mm Länge desselben:

	ζ		α
	$s = 12 \text{ mm}$	$s = 5 \text{ mm}$	
Hg 10140 I. Ordn.	20,5''	3,4	$16^{\circ} 45' 1''$
He 10830 I. Ordn.	22,3	3,3	$17^{\circ} 55' 40''$

Genau in derselben Weise wie von mir in Abb. I beschrieben und durch Beispiele belegt ist, wurde die Apparatkonstante C unter Beleuchtung der ganzen Spaltlänge durch okulare Einstellung der II. und III. Ordnung der sichtbaren Linien Hg 5460,97 und He 5875,87 bestimmt. Man beobachtete dabei mit einer Lupe die Koinzidenz eines ca. 5 mm langen mittleren Stückes. Durch Energiekurven wurden dann die Beugungsbilder I. Ordnung von 10140 Hg und 10830 He¹⁾ festgelegt: 1. bei Beleuchtung des vollen Spaltes (12 mm), 2. bei Abblendung des Randes und Beleuchtung eines mittleren 5 mm langen Stückes des Spaltes, 3. (Kontrollversuch) bei Abblendung der 5 mm langen Mitte und Beleuchtung der Spitzen des Spaltes, die bei 2. abgeblendet waren.

Okulare Bestimmung der Konstanten $C = \frac{\lambda}{\sin \alpha}$

Datum	Temp. ° C.	C		Bemerkungen
		gefunden	red. a. 18,7° C.	
14. 6. 11	18,4	35183,58	35183,77	Hg 5460,97 II. u. III. Ordn.
4. 7. 11	18,4	3,35	3,54	
5. 7. 11	19,7	3,12	3,49	
11. 7. 11	20,2	4,11	3,16	He 5875,87 II. u. III. Ordn.
14. 7. 11	20,3	3,98	2,97	

Mittel $C_{18,7^{\circ}} = 35183,33 \text{ Å} \cdot \text{E.}$

1) Die Kapillare stand hierbei parallel dem Spalt und wurde mit einem Konkavspiegel auf ihm abgebildet.

Hg 10140 I. Ordnung.

Datum	Temp. °C.	α	λ (18,7° C.)	
23. 6. 11	18,63	16° 45' 6,35''	10140,74	} Spalt 12 mm
30. 6. 11	18,75	5,10	,54	
30. 6. 11	18,80	3,83	,51	
1. 7. 11	18,80	4,68	,65	
Mittel bei 18,7° C.		16° 45' 5,53''	10140,61	
2. 7. 11	18,1	16 45 3,0	10140,10	} Spalt 5 mm
2. 7. 11	18,25	2,5	0,03	
3. 7. 11	19,0	2,45	0,17	
Mittel bei 18,7° C.		16 45 2,40	10140,10	

He 10830 I. Ordnung.

Datum	Temp. °C.	α	λ (18,7° C.)	
14. 7. 11	20,70	17° 55' 40,59''	10830,54	} Spalt 12 mm
14. 7. 11	21,20	42,41	,93	
16. 7. 11	21,00	42,19	,86	
18. 7. 11	21,6	41,56	,85	
Mittel bei 18,7° C.		17° 55' 44,53''	10830,79	
.....				
16. 7. 11	21,3	17 55 37,65	10830,18	} Spalt 5 mm
16. 7. 11	21,4	38,03	,26	
27. 7. 11	24,0	34,84	,29	
27. 7. 11	24,1	35,20	,33	
Mittel bei 18,7° C.		17 55 41,25	10830,26	
.....				
18. 7. 11	22,2	17 55 43,3	10831,28	} 5 mm Mitte abgeblendet, Spitzen frei.

Der Wert von λ bei vollem Spalt ist das Mittel der beiden anderen Werte. Die hier durch Beobachtung gefundenen Differenzen rühren daher von den verschiedenen Spaltteilen, also wahrscheinlich von der Bildkrümmung her.

In der folgenden Tabelle sind einander gegenübergestellt die berechneten Werte $\Delta\zeta$ für die Spitzen bei $s = 12$ und $s = 5$ mm und die Werte $\Delta\alpha$ der in diesen beiden Fällen beobachteten Beugungswinkel α . Nimmt man an, daß das Verhältnis $\Delta\alpha$ beob. / $\Delta\zeta$ ber. auch den Bruchteil bedeutet, der von dem berechneten Werte ζ tatsächlich als Fehler auftritt, so

ergibt sich aus dem Werte ζ bei $s = 5$ mm z. B. die Korrektion $\Delta\alpha'$ des beobachteten Beugungswinkels α' auf die Mitte des Spaltes und die entsprechende Korrektion $\Delta\lambda$ der Wellenlänge.

	ζ		$\Delta\zeta$ ber.	$\Delta\alpha$ beob.	$\Delta\alpha$ beob. $\Delta\zeta$ ber.
	$s = 12$ mm	$s = 5$ mm			
Hg 10140	20,5"	3,4"	17,1"	3,13"	0,183
He 10830	22,3	1,3	18,5	3,28	0,177

$\Delta\alpha' s = 5$ mm	$\Delta\lambda s = 5$ mm	$(\lambda s = 0$ mm)
$3,4'' \times 0,183 = 0,622''$	0,10 Å.-E.	10140,00 Å.-E.
$3,8 \times 0,177 = 0,674$	0,11 „	10830,15 „

$\lambda(s = 0)$ würde den richtigen Wert darstellen, wenn für die Konstante C nur die Mitten der Spaltbilder okular eingestellt wären. Da man hierbei aber ein ca. 5 mm langes mittleres Stück der Linie zur Deckung mit dem Spalte brachte, sind die unkorrigierten Werte bei $s = 5$ mm die wahrscheinlichsten. Der Unsicherheit über den Zusammenhang zwischen der bolometrischen und okularen Einstellung würde eine Fehlergrenze von ca. 0,2 Å.-E. entsprechen. Aus den neuen Messungen folgen also die Wellenlängen Hg 10140,10 und He 10830,26 Å.-E. Mit meiner ersten Anordnung Abb. I fand ich die Werte 10140,58 und 10830,42. Die neue Bestimmung der Hg-Linie dürfte die bessere sein. Dementsprechend wären die λ der Quecksilberlinien der Abb. I zu multiplizieren mit dem Faktor $\frac{10140,10}{10140,58}$. Die frühere und die neue Bestimmung der He-Linie sind gleichwertig und stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Dementsprechend ist an sämtlichen anderen Wellenlängenmessungen meiner Arbeiten und derjenigen von H. M. Randall, welche auf dem Werte 10830,42 der He-Linie beruhen, vorläufig keine Korrektion anzubringen.

(Eingegangen 3. August 1911.)

14. *Variiert p mit λ ?*

*Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. J. Stark
über:*

*„Das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung“¹⁾;
von Gotthelf Leimbach.*

Die Veranlassung zu der oben genannten Arbeit des Hrn. Stark haben wohl die Einwände gegeben, die Peter Paul Koch²⁾ gegen die von Hrn. Stark benutzte photographische Methode zur Bestimmung der „Zahl der Zentren von Lichtemission und Intensitätsverhältnis verschiedener Interferenzordnungen“³⁾ erhoben hat.

Bei allen photographisch-photometrischen Methoden sind die Abweichungen vom Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsgesetz in der Form

$$S = f(J \cdot t),$$

wo mit S die Schwärzung bezeichnet und als Funktion der Lichtmenge (Produkt aus Intensität J und Zeit t) gesetzt wird, zu berücksichtigen. Die von Abney 1874 zum ersten Male bemerkten und später genauer untersuchten Abweichungen sind von Schwarzschild⁴⁾ dahin formuliert worden, daß für gleiche Schwärzungen nicht $J \cdot t = \text{const.}$, sondern

$$J \cdot t^p = \text{const.}$$

sein muß. Schwarzschild selbst hat bereits den Gültigkeitsbereich seines Gesetzes in weiten Grenzen von t und J — auch unter Berücksichtigung verschiedener Entwicklungsbedingungen — untersucht und als Resultat $p = \text{const.}$ gefunden.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. p. 461. 1911.

2) P. P. Koch, Physik. Zeitschr. 12. p. 12. 1911.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 33. p. 1449. 1910.

4) K. Schwarzschild, Publik. der v. Kufnerischen Sternwarte 5. C. 17. 1900.

In meinen Untersuchungen über „die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge“¹⁾ habe ich das *Schwarzschildsche Gesetz* $Jt^p = \text{const.}$ für das Gebiet der Normalbelichtung durchweg bestätigt gefunden. Eine Variation von p mit J , t , S , λ , die p als Funktion einer oder mehrerer dieser Größen erscheinen ließ, war einmal wegen der geringen Unterschiede bei den einzelnen Größen und sodann wegen der relativen Ungenauigkeit der verwandten Methode, die in erster Linie anderen Zwecken diente, nicht festzustellen.

Die Inkonstanz von p würde jedoch, soweit sie nicht gesetzmäßig zu ermitteln ist, photographische Intensitätsmessungen mit großen Fehlern behaften. Man hat daher mit Steigerung der Meßgenauigkeit die Konstanz von p unter verschiedenen Bedingungen nachgeprüft und p nicht durchweg gleich const. sondern z. B. als Funktion von S gefunden. So Parkhurst²⁾, Ives³⁾, P. P. Koch.⁴⁾

Hr. Stark hat in Rücksicht hierauf das Schwärzungsgesetz in der Form

$$S = \log(k \cdot i^m \cdot t^n)$$

verwandt — k eine Plattenkonstante — und die Bedingungen für die Konstanz des Zeitexponenten n und des Intensitätsexponenten m aufgesucht. Für homogenes Licht wurde dabei gefunden, daß sowohl n wie m innerhalb weiter Grenzen konstant sind. Hr. Stark hat neben der Bestimmung der Grenzen dieses Resultat lediglich die von mir für alle Farben des sichtbaren Spektrums gefundene Gültigkeit des Schwarzschildschen Gesetzes innerhalb des von mir ausdrücklich betonten Gebietes der Normalexposition bestätigt. Da Schwarzschild die Prüfung seines Gesetzes ebenfalls auf das Gebiet der Normalexposition beschränkt, jedoch im Gegensatz zu Hr. Stark und mir mit inhomogenem Licht gearbeitet hat, so kann die spektrale Intensitätsverteilung der verwandten Lichtquelle für den Bereich der Normalbelichtung offenbar nicht von so großer

1) G. Leimbach, Zeitschr. für wiss. Photogr. 7. p. 157. 1909.

2) J. Parkhurst, Astrophys. Journ. 30. p. 33. 1909.

3) J. E. Ives, Astrophys. Journ. 31. p. 157. 1910.

4) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. p. 841. 1909.

Bedeutung sein, wie Hr. Stark vermutet. In der Gradation bei Anwendung von inhomogenem Licht dürfte wohl in der Hauptsache diejenige des für die fragliche Plattensorte chemisch wirksamsten Lichtes zum Ausdruck kommen, wenn sie — oder p — überhaupt mit λ variiert. Daher auch die relativ gute Übereinstimmung meiner mit Nernst- und Hefnerlampe erhaltenen Gradationen. — Variationen von p , bzw. von n und m scheinen nach allem innerhalb gewisser relativ großer Grenzen von i und t nicht vorzukommen.

Es bleibt also nur noch die Frage zu beantworten: „Variiert p mit λ ?“ Gelegentlich meiner absoluten Empfindlichkeitsmessungen habe ich keine wesentliche Variation von p und λ finden können. Ich habe dieses Resultat in die Form gebracht: *Der Verlauf der Schwärzungskurven oder die Gradation ist von der Wellenlänge bei normaler Belichtung unabhängig. Dieses Resultat hält Hr. Stark für falsch und führt dagegen Arbeiten von Abney¹⁾ und Eder²⁾ sowie eigene Messungen an, die eine Variation von p mit λ ergeben haben.*

W. de W. Abney hat in der Tat eine deutliche Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge und zwar sowohl bei konstanter Intensität und variiert Zeit, wie unter den umgekehrten Bedingungen erhalten. Er hat seine Resultate dahin zusammengefaßt, daß er sagt, die Gradation nimmt im umgekehrten Verhältnis zur Empfindlichkeit des Silbersalzes gegen verschiedenes λ zu. Für rotes Licht erhält er demnach — entsprechend der geringeren Empfindlichkeit des Bromsilbers für Licht dieser Farbe — eine steilere Gradation wie für blaues Licht in Nähe von λ des Empfindlichkeitsmaximums. — Im Einklang mit den Resultaten Abneys hat Hr. Stark durch einen „Kontrollversuch“ ebenfalls eine Variation von n und m mit λ gefunden. Auf Grund der von ihm mitgeteilten Schwärzungskurven kommt er zu dem Schlusse: „daß jedenfalls für die Lumièreplatte und die von ihm angewendete chemische Behandlung sowohl der Zeitexponent n , wie der Intensitätsexponent m der normalen Schwärzung für die Linie λ 5461

1) W. de W. Abney, Proc. of the Royal Soc. 68. p. 300. 1901.

2) J. M. Eder Handbuch 3. 5. Aufl. p. 268 ff.

größer ist als für λ 4359, daß beide also im allgemeinen eine Funktion von λ sind.“

Hr. Stark führt zur Unterstützung dieses Resultates auch die Untersuchungen von Eder an. Dessen Resultate stehen jedoch qualitativ in vollem Widerspruch zu denen Abneys. Eder findet allgemein die stärkste Gradation für Licht von der Wellenlänge des Empfindlichkeitsmaximums. Sind zwei Maxima vorhanden, z. B. bei sensibilisierten Platten, so sind die zugehörigen Gradationen annähernd dieselben.

Die Frage: Variiert p mit λ ? ist durch den Kontrollversuch des Hrn. Stark auch durchaus nicht eindeutig entschieden; dazu ist das Versuchsmaterial viel zu gering. Ganz abgesehen davon, daß man manche der Kurven durch die wenigen ermittelten Punkte auch anders legen kann.

Von anderen Arbeiten über die strittige Frage liegen noch folgende vor.

Eine Variation von p mit λ ist auch von E. A. Jath (Solar Observatory, Pasadena, Calif.) laut brieflicher Mitteilung und zwar in Abneyschem Sinne gefunden worden.

Demgegenüber haben J. Precht¹⁾ und E. Stenger bei Aufnahmen hinter Dreifarbenfiltern, sowie Stenger²⁾ allein in mehreren Untersuchungen mit spektral zerlegtem Licht für alle Farben gleiche Gradation gefunden. Ganz neuerdings ist von E. Stenger³⁾ auch für Ultraviolett gleiche Gradation wie für Weiß und Orangerot gefunden worden. Als Gegenbeweis ist auch noch der Befund von E. Baisch⁴⁾ anzuführen, der aus seinen ermittelten Werten für p ebenfalls keine Variation mit λ ersehen konnte.

Daß eine solche — wenn überhaupt vorhanden — nicht sehr groß sein kann, dafür spricht ferner einmal die relativ gute Übereinstimmung des mit $p = \text{const.}$ erzielten Baisch'schen Hauptresultates mit dem seiner genaueren Methode, sodann aber auch der Umstand, daß die von Abney und

1) J. Precht, Physik. Zeitschr. 6. p. 329. 1905; Revue Suisse de Phot. 17. p. 129. 1905.

2) E. Stenger, Zeitschr. f. Reproduktionstechnik 8. Heft 3—5. 1906; 7. p. 86. 1905.

3) E. Stenger, Physik. Zeitschr. 12. p. 580. 1911.

4) E. Baisch, Ann. d. Phys. 35. p. 543. 1911.

Stark gefundene Änderung von n und m in gleicher Richtung erfolgt.

Große Änderungen von p mit λ hätten mir bei meinem großen Beobachtungsmaterial auffallen müssen. Bei der von mir damals angewandten Methode konnte ich, wie schon oben gesagt, eine Variation von p und λ nirgends mit Sicherheit konstatieren, weshalb ich mich berechtigt glaubte, p innerhalb der methodischen Fehler als unabhängig von λ anzunehmen.

Die Wichtigkeit der Frage: Variiert p mit λ ? für die Anwendungsmöglichkeit spektralphotometrischer Methoden hat mich veranlaßt, neue Messungen vorzunehmen, die hoffentlich zur definitiven Entscheidung der strittigen Frage beitragen werden.

Göttingen, den 21. Juli 1911.

(Eingegangen 21. Juli 1911.)

**15. Erwiderung auf die Bemerkung
des Hrn. Stark zu meiner Mitteilung über die
Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes
auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen;
von H. Baerwald.**

Einige von mir kürzlich mitgeteilten Beobachtungen und Messungen¹⁾ gaben Veranlassung zu Bemerkungen des Hrn. Stark²⁾, auf die ich mir folgendes zu erwidern erlauben möchte.

1. Der erste der beiden hervorgehobenen Punkte bezieht sich auf die Frage nach dem Schwellenwerte der Geschwindigkeit im Dopplereffekt. Die bei Wiedergabe einiger Spektrogramme gemachte Bemerkung, welche Hr. Stark zitiert, wollte zum Ausdruck bringen, daß man im Dopplereffekt neben der früheren, bisher allein diskutierten Annahme eines Schwellenwertes auch an die mögliche Existenz einer kontinuierlichen Geschwindigkeitsverteilung der leuchtenden Teilchen von Null bis zum Maximum denken müsse. Die betreffenden Sätze enthalten Vermutungen, aber keine Behauptungen, welche zu einer eingehenderen Diskussion Veranlassung geben könnten. Künftige, auf der photographischen Methode beruhende Versuche werden immer noch mit der Möglichkeit zu rechnen haben, daß auf der Platte nicht alle Geschwindigkeiten zur Geltung kommen, sondern teilweise durch Unterexposition unterdrückt werden.

2. Im zweiten Teil der Ausführungen wendet sich Hr. Stark gegen die Folgerungen, welche aus photometrischen und elektrischen Messungen im Anschluß an die Tatsache gezogen wurden, daß das Magnetfeld die bewegte Intensität im Dopplereffekt stärker herabmindert als die ruhende.

Gegenüber etwaigen Zweifeln an den Versuchen selbst sei zunächst bemerkt, daß die photometrischen und elektrischen

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 34. p. 883. 1911.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. p. 755. 1911.

Messungen unter möglichst gleichen Bedingungen, also auch an der gleichen Röhre mit gleicher Gasfüllung im Gasbehälter und bei gleicher Spannung durchgeführt wurden. Wieweit Ionendiffusion die Resultate zu fälschen vermochte, kann der Leser aus der Versuchsanordnung und den ihr beigefügten Abmessungen ersehen. Erfahrungsmäßig ist die durch Diffusion auf einen außerhalb des eigentlichen Kanalstrahlenbündels befindlichen Auffänger gebrachte positive Elektrizität gering. Wie in Nr. 22 meiner Arbeit hervorgehoben, wurde die Reinheit der Strahlen bei den elektrischen Messungen spektroskopisch verfolgt. Quecksilber hätte überdies nur im Sinne einer Verringerung des Feldeinflusses auf den positiven Kanalstrahlenstrom wirken können, und in gleicher Weise hätten auch andere Gase, wie O- und C-Atome, sich bemerkbar machen müssen. Daß die prozentische Schwächung der maximalen bewegten Intensität identisch mit der prozentualen Schwächung der gesamten bewegten Intensität ist, braucht nicht als Annahme hingenommen, sondern darf als Ergebnis der Plattenausmessung hingestellt werden. Angenommen ist nur, daß der Einfluß des Magnetfeldes auf die bewegte Intensität des Dopplereffektes sich bei sämtlichen Serienlinien in gleicher Weise geltend macht.

Den Haupteinwand aber, auf den Hr. Stark das Schwergewicht legt, möchte ich mit vorangegangenen Bemerkungen in Zusammenhang bringen, in denen Hr. Stark gegenüber früheren Arbeiten hervorhebt, daß man aus Beobachtungen an der Gesamtemission des Kanalstrahles bei der bekannten Verschiedenartigkeit der in ihm vorkommenden Teilchen keine sicheren Schlüsse auf die Natur der Träger der Lichtemission ziehen könne. So heißt es in den Ausführungen¹⁾, welche sich auf die Mitteilungen der Herren H. v. Dechend und W. Hammer²⁾ beziehen:

„Es wäre voreilig und eine Außerachtlassung von Tatsachen, wollte man in der vorliegenden Beobachtung (daß unter denselben Bedingungen, was Zusammenstöße anbelangt, unter

1) J. Stark, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12. p. 714. 1910.

2) H. v. Dechend u. W. Hammer, Ber. d. Heidelberger Akad. 1910. Nr. 21.

denen die neutralen Teile der Kanalstrahlen leuchten, die positiven Atomionen des Kanalstrahles nicht leuchten) einen Beweis für die Annahme erblicken, daß die Träger der bewegten Intensität, also die Träger der Linienspektren, neutrale Atome, nicht die positiven Atomionen seien. Wie andere Autoren, so haben hier auch v. Dechend und Hammer nur die gesamte Intensität des von den Kanalstrahlen durchlaufenen Gasraumes mit dem Auge beobachtet. Sie haben das von dem Kanalstrahlengasraum emittierte Licht weder auf die Zugehörigkeit der von ihm emittierten Linien zu einem bestimmten Gas, noch auf das Auftreten eines Dopplereffektes untersucht. Solange man aber dies nicht tut, ist es Willkür, anzunehmen, daß die Intensität, welche der von den unabgelenkten Kanalstrahlen durchlaufene Gasraum emittiert, bewegte Intensität (Dopplereffekt) sei, also als Träger neutrale Atome habe.“

Die von mir mitgeteilten Versuche stellen nun eine solche Zuordnung der bewegten Intensität zu der gesamten Intensität, welche der vom unabgelenkten Kanalstrahl durchlaufene Gasraum emittiert, durch spektrale Zerlegung her. Es stellt sich heraus, daß etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtintensität auf die Träger der Serienlinien entfallen. Den auf sie zutreffenden Schlüssen, daß diese Träger nicht positiv sein können, sucht Hr. Stark jetzt durch den Einwand zu entgehen, daß die Zuordnung der bewegten leuchtenden Teilchen noch immer eine mangelhafte sei, sie setze nämlich die Annahme voraus, daß die „Emission der bewegten Intensität, wenn sie überhaupt positive Teilchen als Träger hat, gleichmäßig auf sämtliche vorhandene positive Strahlen verteilt sein müßte“, eine Annahme, die als wahrscheinlich falsch abzulehnen sei.

Eine ungleichmäßige Verteilung der Intensität der emittierten Spektrallinien auf die vorhandenen bewegten Wasserstoffatome würde indessen nur dann zu der von Hrn. Stark gewünschten Schlußfolgerung führen können, wenn neben den als leuchtend angenommenen positiven Atomen noch eine beträchtliche Menge nicht leuchtender und dabei stärker ablenkbarer Atome vorhanden wäre, da jene um ca. 27 Proz., der Gesamtstrom aber um ca. 80 Proz. geschwächt wurde. Nun aber war in meinen Versuchen das Feld so stark, daß

sämtliche positiven Teilchen, auch die schnellsten, unter einem Krümmungsradius von wenigen Millimetern aus dem Kanalstrahl entfernt wurden, und es zeigte sich dabei, daß eine irgendwie in Betracht kommende Abhängigkeit der magnetischen Schwächung von der Geschwindigkeit der bewegten Atome nicht existiert. Diese Tatsache spricht gegen die vorausgesetzte ungleichmäßige Verteilung, spricht aber ebenso auch gegen die Annahme einer Verteilung der Emission der Serienlinien auf H^+ - und H_2^+ -Strahlen. Denn da, wie die Versuche zeigen, an der beobachteten Stelle des Kanalstrahlenraumes das Dissoziationsgleichgewicht noch nicht vorhanden ist, so müßte bei den von Hrn. Stark bevorzugten Gedankengängen auch eine wesentliche Störung in der Geschwindigkeitsverteilung der bewegten Intensität des Dopplereffektes zu erwarten sein.

Zur Annahme besonderer, nicht leuchtender und stärker ablenkbarer positiver Strahlen liegt daher so lange keine Veranlassung vor, bis ihre Existenz durch besondere Versuche nachgewiesen ist.

Würzburg, Physik. Institut d. Universität, Juli 1911.

(Eingegangen 22. Juli 1911.)

16. *Antwort auf die Bemerkung des Hrn. G. Seibt
zu der Arbeit des Hrn. K. Settnik:*

*„Die Entstehung von sehr wenig gedämpften
Wellen usw.“;*

von Gustav Mie.

Da die Settniksche Arbeit¹⁾ unter meiner Leitung gemacht worden ist, sei es mir erlaubt, auf die Bemerkung des Hrn. G. Seibt²⁾ einiges zu erwidern.

Die Patentanmeldung Hrn. Seibts ist Hrn. Settnik in der Tat entgangen und deswegen in seiner Arbeit nicht zitiert. Hr. Settnik hat keine Patentanmeldungen durchgesehen, weil es sich in seiner Arbeit nicht um die langen Wellen der drahtlosen Telegraphie, sondern um kurze Wellen handelte. Hr. Seibt scheint mir in seiner „Bemerkung“ nicht genügend zu beachten, daß die Probleme, die in den beiden Fällen auftreten, durchaus verschieden sind. Vor allem ist der Funke in jedem der beiden Fälle etwas anderes, hauptsächlich deswegen, weil die Kapazität eines Oszillators für kurze Wellen naturgemäß von einer ganz anderen, niedrigeren Größenordnung ist als die eines Oszillators für lange Wellen. Jedenfalls ist sicher, daß man in den kleinen Oszillatoren für kurze Wellen nicht leicht Löschfunken bekommt und daß die an langsamen Schwingungen gemachten Erfahrungen bei den schnellen Schwingungen nicht zu verwenden sind. Ich sehe es deswegen als das wichtigste Ergebnis der Settnikschen Arbeit an, daß es hier gelungen ist, Löschfunkenwirkungen bei schnellen Schwingungen wirklich einwandfrei nachzuweisen. Die Bedingungen für das Zustandekommen der Wirkungen will ich an dieser Stelle nicht diskutieren.³⁾

1) Karl Settnik, Ann. d. Phys. 34. p. 565. 1911.

2) G. Seibt, Ann. d. Phys. 35. p. 191. 1911.

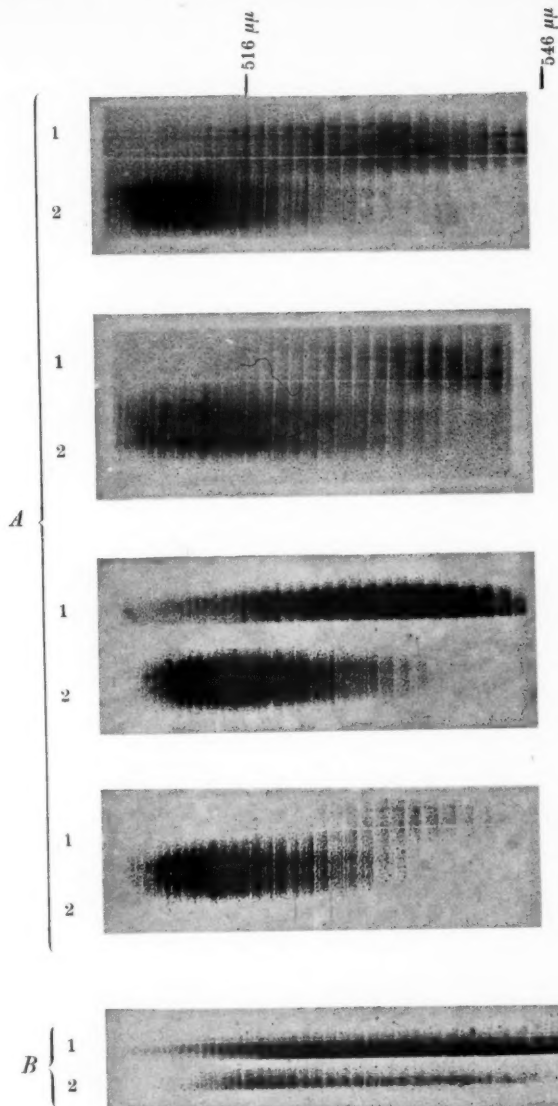
3) Vgl. G. Mie, Physik. Zeitschr. 11. p. 1035. 1911 (Vortrag auf der Naturf.-Vers.), wo sie besprochen sind, allerdings etwas unvollkommen.

Hrn. Seibt kommt es hauptsächlich auf die Schaltung an, die er in seinem Patentanspruch veröffentlicht hat, und die auch Hr. Settnik, ohne hiervon zu wissen, ziemlich gleichzeitig mit ihm benutzt hat. Indessen ist doch zu bemerken, daß die Übereinstimmung in der Versuchsanordnung nur ziemlich äußerlich ist. Bei den kurzen Wellen ist die Koppelung auch bei dieser Schaltung noch so eng, daß Hr. Settnik deutlich die bekannten Koppelungsschwebungen nachweisen konnte. Bei ihm ging also die Löschfunkenwirkung nach demselben Prinzip vor sich, wie bei der gewöhnlichen Löschfunkenkoppelung. Dagegen erreicht Hr. Seibt die Schwebungen, die zum Auslöschen des Funkens führen, auf eine ganz neue Weise, nämlich durch eine kleine Differenz der Schwingungszahlen in den gekoppelten Kreisen. Diese Schwebungen, auf denen die Seibtsche Erfindung beruht, hat Hr. Settnik, wie ich ausdrücklich betonen möchte, nicht benutzt. Sie spielen in seinem Oszillator wegen der sehr verschiedenen Kapazitäten¹⁾ der beiden Schwingungskreise gar keine Rolle.

Greifswald, Physikalisches Institut.

1) K. Settnik, l. c. p. 583.

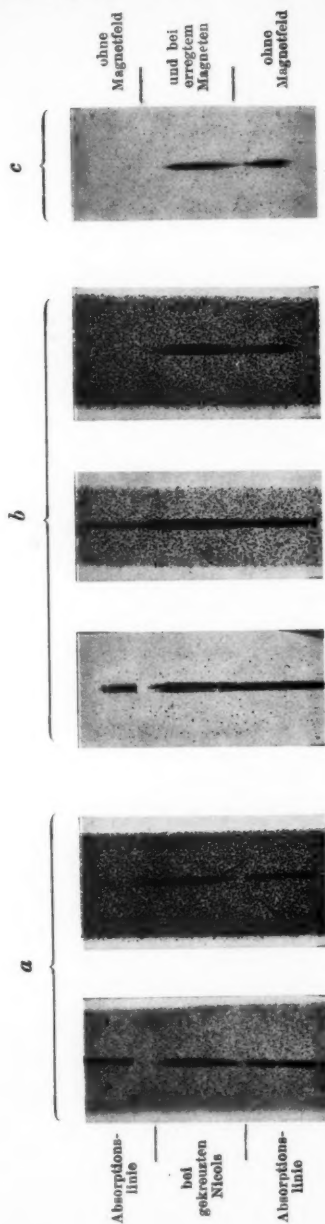
(Eingegangen 16. Juli 1911.)



1 ist das Absorptionsspektrum, 2 das Spektrum bei gekreuzten Nicols und bei erregtem Magneten. Die hier abgebildeten Spektren sind Negative: die dunklen Absorptionslinien sind hell und die Aufhellung im Magnetfeld dunkel zu sehen. (Die bei den ersten zwei Aufnahmen sich zeigende horizontale Linie ist nicht die Trennung von 1 und 2, sondern rührt vom Spalt her.)



Aufnahmen mit dem Michelsonschen Stufengitter.



A. Heurung.

Die Aufnahmen sind Negative: gewöhnliche Absorptionslinie ist hell, Aufhellung im Magnetfelde ist dunkel zu sehen.